ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN
CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE in LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

FÜNFUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 58 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1920

Inhalt.

Bücherschau.

Inhalt des fünfundneunzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 13. Juli 1920.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 27. Juli 1920.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 13. August 1920.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 21. September 1920.

Bücherschau.

Über die Ziele und Möglichkeiten einer Analyse der Absorptionsspektren[1].

Von

J. Lifschitz.

(Eingegangen am 15. 1. 20.)

In einer früheren Mitteilung[2]) wurde versucht, den gegenwärtig anzunehmenden Inhalt der hergebrachten Chromophortheorie zusammenzufassen. Die dabei geäusserten Anschauungen haben, wie vorauszusehen, zu einer Diskussion[3]) Anlass gegeben, die eine Reihe grundsätzlicher Fragen der Absorptionsspektroskopie aufgerollt und von Neuem die Notwendigkeit des Ausbaues und der Umgestaltung der Chromophortheorie dargetan hat.

Zu jenen Fragen gehört vor allem diejenige nach den Zielen und Möglichkeiten einer Analyse der Absorptionsspektren, über die vielfach völlige Unklarheit zu herrschen scheint. Es mag daher im Folgenden versucht werden, die Aufgaben und Methoden einer solchen Analyse zu erwägen und damit zugleich programmatische Gesichtspunkte für die weitere Erforschung der Absorptionsspektra überhaupt zu gewinnen.

Die ausschliessliche Untersuchung der Lichtabsorption möglichst vieler Stoffe scheint nämlich kein tieferes Eindringen in das Wesen der Lichtabsorption und ihrer Beziehungen zur Konstitution ermöglichen zu können. Höchstens könnten die Atlanten, die sich dabei er-

---

[1]) VI. Mitteilung über Chromophorfunktion; Mitteilung V. siehe Zeitschr. f. wiss. Phot. 19, 198 (1920).

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 16, 101 (1916).

[3]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1526; J. Lifschitz, ebd. 906 (1917) Schweiz. Chem. Ztg. 2, 58 (1918).

geben würden, von einigem Nutzen für die Konstitutionsbestimmung auf spektroskopischem Wege sein. Diese gründet sich ja wesentlich auf die Erfahrung, daß analoge Konstitution analoge Absorption bedingt und auf die vielfach bestätigte Annahme, dass wesentliche spektrale Verschiedenheit durch irgendwelche konstitutive veranlasst sein müsse.

Die in neuerer Zeit vielfach versuchten „systematischen" Untersuchungen einzelner Chromophore, führen übrigens mitunter zu schwerwiegenden, aber meist gar nicht bemerkten Irrtümern.

Die „Chromophortheorie", in der die bisher durch reine Absorptionsmessung gewonnenen Resultate zusammengefasst wurden, stellt nichts anderes dar, als eine Sammlung empirischer Regeln[1]), die in doppelter Hinsicht nur begrenzten Wert besitzt. Einmal wird ihr Inhalt — wie schon früher betont — fortwährend zu erweitern und zu korrigieren sein —, sodann aber sind auch unsere Konstitutionsbilder nur empirische Schemata und zwar zunächst des chemischen Verhaltens der Stoffe. Unsere Chromophorregeln setzen also die Absorption begrenzter Spektralgebiete nur in Beziehung zu dem nach den augenblicklichen Kenntnissen schematisierten Bilde der Konstitution.

Es muss an dieser Stelle auch nochmals betont werden, dass die valenzchemischen „Theorien" der Absorption — wie schon H. Ley[2]) erkannte — lediglich Beschreibungen der Erfahrung darstellen und lediglich Analogieschlüsse erlauben, solange sie keine Annahme über die Natur der chemischen Kräfte enthalten[3]). Ist die Natur der Valenz-

---

[1]) Mit Rücksicht auf eine Bemerkung H. Kauffmanns (Referat Zeitschr. f. angew. Chemie [1917]) betone ich, dass die von mir formulierten Sätze der Chromophortheorie rein empirische Regeln, keine „Voraussetzungen" einer Chromophortheorie sind. Nur die Erfahrung konnte lehren, dass lediglich ungesättigte Verbindungen (zunächst der organischen Reihen) zwischen 1800 und 8000 Å.-E. absorbieren, dass physikalische Änderungen, sofern sie keine chemischen bedingen, relativ geringen Einfluss auf das Spektrum ausüben usw. Voraussetzen konnte man dergleichen niemals.

[2]) Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, Leipzig 1911 (Hirzel).

[3]) Annahmen dieser Art sind mit bedeutenderem, wenn auch nicht abschliessendem Erfolg von J. Stark als notwendig erkannt und gemacht worden. Hierin liegt meines Erachtens ein Verdienst, das durch keine spezielle, wenn auch noch so berechtigte Kritik der Valenzhypothese dieses Forschers geschmälert werden kann. Das Starksche Atommodell scheint dem gegenwärtigen Stande der physikalischen, seine Valenzlehre demjenigen der chemischen Erfahrung nicht gerecht werden zu können. Aber die elektronische Auffassung der Valenz ist durch die neueren Arbeiten von N. Bohr, P. Debye, A. Sommerfeld usw. noch tiefer fundiert worden, als durch die Konsequenzen der klassischen Dispersionstheorien. Wenn daher die spezielle Form der Starkschen Theorie nicht beizubehalten ist, so bieten jene neueren Anschauungen eine ganze Reihe von Möglichkeiten, eine vollkommenere, elektronische Valenzlehre aufzubauen.

kräfte, Affinität usw. unbekannt, so bleibt es gleich unerklärlich, warum ihre „Zersplitterung“ nach Kauffmann, oder ihre mangelhafte Absättigung nach früheren Autoren Farbe erzeugen soll. Es fragt sich nur, welche Hypothese eine zwanglosere, vorteilhaftere und bequemere Darstellung der Erfahrungen erlaubt.

Endlich muss es als Mangel der hergebrachten Chromophorlehre bezeichnet werden, dass sie lediglich die Lichtabsorption selbst, nicht aber zugleich deren physikalisch-chemische Folgeerscheinungen, insbesondere die photochemischen Wirkungen in Beziehung zur Konstitution betrachtet.

Der weitere Fortschritt in der Erforschung der Beziehungen zwischen optischem Verhalten und chemischer Natur der Stoffe scheint danach sowohl vielseitigere Arbeitsmethoden als auch neuartige begriffliche Fassung für unser Problem zu fordern.

Als erstes Ziel einer Analyse der Absorptionsspektren muss die Auffindung von Gesetzen der Anordnung der Banden[1]) in den Absorptionsspektren gelten. Wir denken dabei an ein rein formales empirisches Gesetz, wie es auf dem Gebiete der Emissionsspektren die Formeln von Kayser und Runge, Rydberg u. a. darstellen. Allerdings lässt sich voraussehen, dass die Absorptions-Bandenverteilung in unserem Falle durch einen wesentlich komplizierteren Ausdruck beschrieben werden wird als in demjenigen emittierenden Atome. Da die Moleküle — abgesehen vielleicht von wenigen einfachsten — in optischer Hinsicht kein so einheitlich zusammenhängendes System von Resonatoren darstellen, wie die Atome, so darf im allgemeinen nicht erwartet werden, dass die Gesamtheit ihrer Absorptionsbanden sich stets in eine einzige gesetzmässige Serie[2]) wird einordnen lassen. Können doch auch erfahrungsgemäss innerhalb ein und desselben Moleküls, in der bisherigen Bezeichnung, „isolierte Chromophore“ bestehen, d. h. Absorptionszentren, die in ihrem optischen Effekt weitgehend voneinander unabhängig erscheinen.

Man darf also nur in seltenen Fällen, z. B. beim Benzol, dessen gesamtes Molekül ja einen Chromophor darstellt, und einfachsten Substitutionsprodukten desselben erwarten, dass die Gesamtheit der

---

[1]) Wir betrachten hier nur chemisch konstitutiv beeinflussbare Banden, im Gegensatz zu den Absorptionsfrequenzen für Röntgenstrahlen, die sich ja additiv für jedes Molekül zusammensetzen und nur von der Natur der aufbauenden Atome abhängen.

[2]) Es sei daran erinnert, dass die einzelnen Serien der Emissionsspektra unter einander durch das Ritzsche Kombinationsprinzip einheitlich zusammengefasst werden.

Absorptionsbanden sich in eine einzige gesetzmässige Folge einordnen lassen wird[1]).

Sollen aber auch bei komplizierten Molekülen derartige Serien — und nicht nur durch Zufall — aufgefunden werden, soll ferner die Berechtigung einer etwa angegebenen Serienzusammenfassung gesichert sein, so muss gezeigt werden, dass sich die Banden jeder Serie durch bestimmte Eigentümlichkeiten (Form, Schärfe, physikalische und chemische Beeinflussbarkeit, optische Begleitphänomene) von denen jeder anderen abheben lassen. Eine solche nähere Charakteristik der Banden, nicht bloss durch Intensität und Lage, wird übrigens schon innerhalb jeder einzelnen Serie für die weitere Verwertung der Ergebnisse notwendig sein. Ähnlich wie die Untersuchung der Struktur, Verschiebung und Aufspaltung der Spektrallinien, die Entdeckung des Zeemann- und Stark-Effektes grundlegende Fortschritte für die Erkenntnis der Emission, dürfte auch erst das genaue Studium des Charakters und der Begleiterscheinungen der Absorption ein tieferes Eindringen in deren Wesen ermöglichen.

Auf die methodischen Möglichkeiten hierzu mag später eingegangen werden. Nehmen wir vorläufig an, dass die Zerlegung der Absorptionsspektren in gesetzmässige Bandenserien der geschilderten Art gelungen wäre, so ergeben sich sogleich zwei weitere Aufgaben.

Einmal wäre zu versuchen, ein Molekülmodell zu entwerfen, dessen mathematische Beschreibung die Herleitung des gefundenen Gesetzes erlaubte. Sodann aber wäre die dem Chemiker vornehmlich wichtige Zuordnung der spektroskopischen Charakteristika der Stoffe zu passend gewählten konstitutiven durchzuführen.

Zur Lösung des ersteren Problems wird der Physiker eine beschränkte Anzahl von Resonatoren irgendwelcher Art annehmen müssen, über deren Natur jedenfalls mit Sicherheit gesagt werden kann, dass sie schwingungsfähige Atome (bzw. Atomgruppen) einerseits, schwingungsfähige Elektronen andrerseits sein müssen. Es werden nun passende Ansätze über die Art und Verteilung der Kräfte, die diese Atome bzw. Elektronen an bestimmte Ruhelagen oder mittlere Bewegungsbahnen ketten, zu machen sein.

Welcher Art diese auch sein mögen, jedenfalls kommt die zweite unserer obigen Aufgaben darauf hinaus, die Atome (Atomgruppen), die

[1]) In welchem Masse dies möglich ist, haben in den letzten Jahren die ausgezeichneten Untersuchungen des Kayserschen Laboratoriums dargetan; vgl. z. B. Ch. Strasser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**, 281 (1914). R. Witte, ebd. 347 (1914) Literatur daselbst und V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919 (Gauthier-Villars).

eine bestimmte ultrarote, die Elektronengattung und deren Träger, die eine bestimmte ultraviolette Bandenserie erregen, festzulegen. Es will nun scheinen, dass dies durchaus möglich sein dürfte. Die möglichst vollständige Charakterisierung der Banden jeder Serie, deren Notwendigkeit sich schon oben ergab, nach Lage, Intensität, Schärfe, Koppelung, physikalischer wie chemischer Beeinflussbarkeit, ihren optischen Begleiterscheinungen, z. B. Dispersion, Photoempfindlichkeit, endlich der Vergleich der Spektra ähnlich und analog konstituierter Stoffe, muss eine ganze Reihe von Schlüssen auf die Natur des erregenden Resonators zulassen. Bei genügend vielseitiger Kennzeichnung der optischen Eigenschaften, die dem betreffenden Resonator zukommen müssen und gegebenem chemischen Konstitutionsschema, muss schliesslich eine Auswahl zwischen den Atomen, bzw. Elektronen-Gattungen möglich sein, die ihn konstituieren.

Beschränken wir uns auf die Betrachtung des sichtbaren und ultravioletten Gebietes von etwa 8000 bis 1800 A. E., so sind also die letzten Chromophoreinheiten Elektronen, die bestimmten Atomen in irgendwelcher noch zu erwägender Bindung zugehörig sind. Jeder einzelnen Gattung derselben sind gewisse Banden des Spektrums zuzuordnen; dies muss theoretisch immer möglich sein, praktisch wird die Durchführung natürlich nur durch den Ausbau einer vielseitigen und für unser Gebiet vielfach neuartigen Methodik allgemein möglich werden.

Die Chromophortheorie in ihrer hergebrachten Form führte dagegen zuerst die Farbe, dann die Absorption in unserem Spektralgebiete auf bestimmte, strukturell ausgezeichnete Gruppen, die Chromophore[1]) zurück, und veranlasste natürlich auch dazu jeder solchen Gruppe bestimmte Banden zuzuordnen. Hierbei gerät man besonders aus zwei Gründen auf Schwierigkeiten. Einmal enthält nämlich jeder mehratomige Chromophor im allgemeinen mehrere Gattungen absorptionserregender Elektronen, so die $>CO$-Gruppe C- und O-Elektronen, die $-N=\dot{O}$-Gruppe N- und O-Elektronen, aber auch schon bei jedem überhaupt unsymmetrischen Chromophor, z. B. $R_1C^1H = C^2HR_2$ kann nicht vorausgesetzt werden, dass die C^1 und C^2-Elektronen gleichartig sind, sie werden es um so weniger, je verschiedener R_1 und R_2

[1]) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Chromophorbegriff sich beim Studium begrenzter Spektralbereiche ergeben hat, zuerst des sichtbaren, sodann des angegebenen. Im Infrarot einerseits, im kurzwelligen Spektrum (unter 180 $\mu\mu$) andererseits ist jede Gruppe chromophor. Die als Chromophore hervorgehobenen Gruppen sind solche, die Elektronen tragen, deren Frequenzen in das betrachtete Gebiet fallen.

sind[1]). Konstitutive Änderungen in den Gruppen R_1, R_2 werden die verschiedenen Elektronengattungen des Chromophors, und darum deren zugehörige Banden, nun aber in verschiedener Weise beeinflussen müssen. Wenn z. B. die Absorption des Acetons $(CH_3)_2 > CO$ en bloc der $> C = O$-Gruppe zugeschrieben wird, so ist das insofern richtig, als diese Gruppe allein Träger von Elektronen ist, die Absorptionen oberhalb 180 $\mu\mu$ veranlassen. Werden jetzt aber statt der CH_3-Gruppen andere Substituenten eingeführt, so werden diese zwar wiederum den Sättigungsgrad der $> CO$-Gruppe im Ganzen erhöhen oder erniedrigen, aber nur einzelne Banden des $> CO$-Spektums werden dementsprechend hypsochrom bzw. bathochrom verschoben werden müssen; es könnten z. B. nur diejenigen der C-Elektronen nach Rot wandern oder in ihrem Effekte verstärkt werden, nicht aber die der O-Elektronen in gleicher oder auch nur ähnlicher Weise. Als Beispiel möge etwa an das Spektrum der Chinone erinnert werden. Das Benzochinon besitzt zwischen 6000 und 2200 A. E. drei Banden. Substitution von Alkyl, und noch mehr von Halogen, beeinflusst dieselben derart, dass mit wachsender Substitution das langwelligste immer schwächer, das zweite immer stärker und breiter, das dritte ebenfalls immer ausgeprägter wird. Würde man nur das sichtbare Spektrum verfolgen, so würde man stark hypsochromen Effekt des Halogens feststellen, eventuell sogar eine Umkehr dieses Effektes bei Tetrachlorchinon finden; würde man nur das Ultraviolett verfolgen, so wäre nur bathochromer Effekt zu verzeichnen. Die Reaktivität des Chinonsauerstoffes nimmt nun mit wachsender Substitution, wie man auf verschiedenen Wegen (Oximbildung, Ketenanlagerung, Addition von Phenolen, Säuren, Metallhalogeniden)[2]) fand, ab. Die Reaktivität, bzw. Ungesättigtheit des O, ginge also für den ersteren Betrachter (im Sichtbaren) vollkommen, für den zweiten (im U V.) keineswegs parallel mit der Farbtiefe. Stellen wir uns nun vor, dass bei anderen Stoffen mit ähnlich bandenreichem Spektrum nur eine von allen Banden in den Spektralbereich fiele, der durchgemessen wird, so versteht man leicht, dass die widersprechendsten Erfahrungen über das Verhalten des betreffenden Chromophors und die Beziehungen zwischen Absorption und chemischem Verhalten bei ihm gemacht werden

[1]) Dass diese Elektronengattungen einander in gewissem Umfange beeinflussen werden, ist selbstverständlich, braucht aber für das Folgende noch nicht näher diskutiert zu werden.

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in der kürzlich erschienenen Züricher Diss. von J. Zimmermann und die besonderen Mitteilungen über chinoide Chromophore.

können[1]). Tatsächlich gehen die Chinonbanden aber zum Teil auf *O*-, zum Teil auf *C*-Elektronen verschiedener Art zurück. Und zweifellos verschieben sich die Banden der ersteren ganz regelmässig in der einen, der letzteren in anderer Richtung, während gleichzeitig nur die Verschiebung der *O*-Banden zu dem chemischen Verhalten des Chinonsauerstoffs überhaupt in Parallele gesetzt werden darf.

Eine zweite Schwierigkeit ergibt sich bei der Betrachtung von Systemen gekoppelter Chromophore. Mehrere aneinander gebundene, chromophore Gruppen verschmelzen — wie man im Rahmen der bisherigen Anschauung feststellen musste — vielfach, wenn auch nicht immer, zu einem chromophoren System mit ganz neuen Eigenschaften. In der Tat sind einmal die Frequenzen jedes der einzelnen Chromophore nunmehr verändert, anderseits überdecken sich und verfliessen die einzelnen Banden derselben derart, dass schon hierdurch das Gesamtspektrum ein völlig neuartiges oder verändertes Bild zeigen kann. Betrachten wir z. B. Styrol $C_6H_5 - CH : CH_2$ oder Benzaldehyd $C_6H_5 - CH = O$, so ist es klar, dass der Phenylkern einerseits, die $- CH = CH_2$- und $- CH = O$-Gruppen andererseits bestimmte Beiträge zu den Spektren dieser Verbindungen liefern werden. Genauer gesprochen wird sich dasselbe aus Frequenzen der *C*-Elektronen des Ringes und der Seitenkette sowie *O*-Elektronen des *CO*-Sauerstoff zusammensetzen. Es bleibt aber festzustellen, welche dieser Elektronengattungen an einem bestimmten Bande des Benzaldehyd- oder Styrolspektrums beteiligt sind, ehe man diese Bande dem Kern, der $CH = CH_2$, der *CO*-Gruppe zuordnen darf. Die Eigenschaften jedes dieser Chromophore, seine Beeinflussung durch Substituenten, die Beziehungen zwischen seinem optischen Effekt und seinem chemischen Verhalten können natürlich nur an den Banden des Styrols oder Benzaldehyds studiert werden, die nachweislich Elektronen eben jener Gruppen zugehören. Dabei werden immer noch — im angedeuteten Sinne — die Elektronen der einzelnen *C*-Atome der unsymmetrischen Äthylen-, die des *C* und *O* in der $>C = O$-Gruppe gesondert zu behandeln sein. Die Erforschung von Chromophorsystemen setzt also eine gewisse Analyse und Zerlegung des beobachteten Gesamtspektrums schon voraus, wenn sie nicht zu allen möglichen scheinbaren Widersprüchen führen soll. Ein solcher liegt sehr wahrscheinlich bei der

---

[1]) Wir sehen hier bewusst von den Fällen ab, bei denen Reaktionshinderungen, sterischer oder anderer Art, einen Parallelismus zwischen Absorption und Reaktivität verdecken.

Beobachtung vor, dass Alkyl in α-Stellung bei Styrol hypsochrom, in β-Stellung aber bathochrom auf das langwellige Band dieses Stoffes wirkt. Wie die bei einer Verbindung

$$C_6H_5 - CH = CH_2$$

sicher vorhandenen kurzwelligen Banden beeinflusst werden, ist bisher nicht untersucht worden [1], es muss aber fraglich erscheinen, ob die langwellige wirklich auf Elektronen der $-CH = CH_2$-Gruppe zurückgeht.

Zusammenfassend gelangen wir also zu folgender Umschreibung des Chromophorbegriffes.

Chromophore sind einzelne oder in Gruppen vereinigte Atome, die schwingungsfähige Elektronen mit Frequenzen zwischen etwa 0,3 und $1{,}7 \cdot 10^{14}$ tragen. Jedes Chromophoratom trägt mindestens eine Gattung derartiger Elektronen.

Für die Frequenz der Chromophorelektronen ist natürlich die Art und Stärke ihrer Bindung an das zugehörige Atom massgeblich. Ihre Schwingungszahl hängt daher 1. grundsätzlich ab von der Natur des Trägeratoms. Verschiedene Valenzstufen ein und desselben Atoms müssen dabei als verschiedene Atome behandelt werden (N^{III} und N^{V}, $Co^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ usw.). Bei gegebenem Trägeratom hängt 2. die Frequenz empfindlich ab von dessen chemischem Bindungszustand bzw. Valenzbeanspruchung. Nur bei völlig identischer valenzchemischer Stellung im Molekül wird ein gegebenes Atom (z. B. ein C-Atom) Elektronen derselben Frequenz aufzeigen. Insbesondere ist bei unsymmetrisch substituierten Chromophoren, z. B. $\frac{R_1}{R_2}{>}\overset{1}{C} = \overset{2}{C}{<}\frac{R_3}{R_4}$ die Frequenz der C-Elektronen der Atome 1 und 2 im allgemeinen verschieden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass für die Eigenschaften der Chromophorelektronen nur der Träger, d. h. das Atom, an das sie gebunden sind, das sozusagen „anionische“ Atom massgebend sein kann [2].

---

[1] Vgl. H. Ley, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 177 (1919); Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 243 (1917); **51**, 1808 (1918). Weitere Bemerkungen in dieser Richtung werden in anderem Zusammenhange mitgeteilt werden.

[2] Hierin liegt die wahre Bedeutung des von H. Kauffmann eben aufgestellten Theorems, wonach nur anionische Valenzzersplitterung farbgebend wirkt. Ich glaube übrigens, dass die Verhältnisse in der Triphenylmethanreihe sich auch mittels des Begriffes der Ungesättigtheit erklären lassen. Auf eine Diskussion der interessanten Arbeit Kauffmanns (Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1422 [1919]) konnte an dieser Stelle nicht mehr eingegangen werden.

Die bekannten Regeln der Chromophortheorie lassen sich von diesem Standpunkte sehr wohl interpretieren. Wenn die Erfahrung gelehrt hat, dass nur ungesättigte Gruppen als Chromophore wirken, so ist zu schliessen, dass die chemische Ungesättigtheit eine Folge der Anwesenheit locker gebundener Elektronen ist, oder jedenfalls auf dieselbe Ursache wie deren Lockerung zurückgeht[1]. Aus diesem Zusammenhange zwischen chemischer Funktion und Anwesenheit von Chromophorelektronen wird sich auch die Regel erklären lassen, dass die Frequenz einer Chromophorelektronengattung um so niedriger ist, je ungesättigter das Trägeratom erscheint.

Wenn man sich auf den Boden einer elektronischen Valenzlehre — es braucht dies durchaus nicht gerade die Starksche zu sein — stellt, so lassen sich diese Zusammenhänge leicht anschaulich erklären. Jedes Elektron stellt ja dann ein Zentrum dar, von dem die Elektro-Valenzfelder ausgehen.

Bezüglich der Intensität der Absorptionsbanden sei hier nur kurz folgendes bemerkt. Die klassischen Dispersionstheorien führten nicht nur zu der grundlegenden und immer wieder bestätigten Erkenntnis, dass im Infrarot Schwingungen von Atomen bzw. Molekülgruppen — im Sichtbaren und Ultraviolett solche von Elektronen die Absorption veranlassen[2], sondern lieferten auch Beziehungen, die die Berechnung der Anzahl p der schwingenden Elektronen einer bestimmten Gattung pro Molekül erlauben, sofern entweder die Absorptionsbande der betreffenden Gattung genügend isoliert im Spektrum liegt, oder durch Zerlegung des Spektrums in Partialkurven ermittelt werden kann.

Der erste Fall liegt öfters bei Farbstoffen vor, man erhält so z. B. für Cyanin und eine Reihe weiterer $p = 1$. Die Farbstoffbande wird also durch je ein schwingendes Elektron in jedem Molekül bedingt. Dagegen findet man schon bei dem wesentlich schwächer absorbierten Indigo (festem wie gasförmigen) $p = \frac{1}{5}$, bei farbigen organischen und anorganischen Verbindungen noch viel kleinere Werte: Aceton $p = \frac{1}{36}$,

---

[1] Auf die Diskussion über die Fassung des Begriffes der Ungesättigtheit gehe ich hier nicht nochmals ein, bemerke aber, dass ich auf die Einwürfe H. Kauffmanns Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1526 (1917) nochmals geantwortet habe; Schweiz. Chem. Ztg. **2**, 58 (1918). Bei Annahme einer elektronischen Valenztheorie — ja vermutlich irgendeiner Theorie über das Wesen der chemischen Kräfte — dürften übrigens auch diese Meinungsverschiedenheiten in einer höheren Einheit aufgehen.

[2] Vgl. hierüber den Bericht von H. Lourié in dessen Diss., Zürich 1919.

$KMnO_4\, p = \frac{1}{500}$ usw.[1]). Es wäre demnach nur jedes 5., 36. bzw. 500. Molekül absorbierend. Zu ähnlichen Resultaten führten neuere Dispersionsmessungen[2]).

Die Moleküle aller Stoffe zerfallen demnach hinsichtlich ihres Verhaltens in einem bestimmten Spektralintervall in absorbierende und nichtabsorbierende. Der Prozentsatz der ersteren bestimmt in erster Linie die Intensität der betreffenden Banden. Nur dieser Teil stellt, bei photochemischen Vorgängen z. B., die optisch beeinflussbare aktive Masse dar. Die Verstärkung der Absorption ohne spektrale Verschiebung kann also vermutlich im wesentlichen nur als Vergrösserung der Anzahl aktiver Moleküle zu deuten sein.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass sich die Aufgabe, die aufgefundenen Banden bestimmten Elektronengattungen zuzuordnen, um so einfacher gestaltet, je symmetrischer das betreffende Chromophorsystem ist. Im Benzol haben wir z. B. nur gleichwertige C-Elektronen, die sich nicht voneinander abheben. Anders bei dem isomeren Fulven

$$\begin{array}{l} \overset{4}{HC} = \overset{3}{CH} \diagdown \overset{2}{} \quad \overset{1}{} \\ \,\vert \qquad\qquad\quad > C = CH_2. \\ \underset{5}{HC} = \underset{6}{CH} \diagup \end{array}$$

Hier werden zweifellos die Atome 1 und 2 z. B. allein Elektronen bestimmter Schwingungsart gegenüber den übrigen C-Atomen besitzen können.

Wir wollen nun zum Schlusse einige Bemerkungen über die experimentellen Möglichkeiten zur Differenzierung der Absorptionsspektren und Charakterisierung der einzelnen absorptionserregenden Resonatoren anfügen.

Die Spektra chemischer Verbindungen, ihre Absorptionskurven, stellen die Resultierende einer meist grossen Zahl von einzelnen sich

---

[1]) S. Drude, Ann. d. Physik **14**, 724 (1904); Königsberger und Kilchling, ebd. **28**, 889 (1909); **32**, 843 (1910); J. Bielecki und V. Henri, Physik. Zeitschr. **14**, 517 (1913); Königsberger ebd. **12**, 1 (1911).

[2]) Vgl. auch P. Heydweiller, Physik. Zeitschr. **13**, 1010 (1912); Drud. Ann. **41**, 499 (1913); Lübben, ebd. **44**, 977 (1914); dagegen Livens, Physik. Zeitschr. **14**, 660, 841, 1050, 1271 (1913), sowie den erwähnten Bericht von H. Lourié. S. aber dagegen V. Henri, Etudes de Photochimie (Paris 1919, Gauthier-Villars).

überlagernden Schwingungen dar. Bei festen, homogen, flüssigen und gelösten Stoffen sind zudem die einzelnen Banden verbreitert und durch den Einfluss benachbarter Eigen- oder Lösungsmittelmoleküle modifiziert. Aus diesem Grunde hat man erfolgreich die Untersuchung auf gasförmige Stoffe beschränkt. Es darf aber bemerkt werden, dass diese Beschränkung kaum dauernd aufrecht erhalten werden kann oder darf. Denn es sind nur relativ wenige Stoffe unzersetzt nnd unter optisch günstigen Bedingungen vergasbar, das Spektrum gasförmiger Stoffe braucht überdies nicht konstant zu sein. Für den Chemiker und Photochemiker sind flüssige und gelöste Stoffe von höchstem Interesse und endlich genügt es nicht, die Absorption allein, wie wir sehen, zu untersuchen. Man dürfte jedenfalls Brechung, optische Aktivität, Reaktivität usw. in gasförmigen Systemen noch sehr viel genauer als bisher untersuchen. Endlich hat man in jüngster Zeit gerade in den Spektren flüssiger und gelöster Stoffe bedeutsame Gesetzmässigkeiten aufgefunden[1]. Auf jeden Fall werden Flüssigkeits- und Gasspektra sorgfältig zu vergleichen sein.

Damit sollen die ausgezeichneten Arbeiten von Purvis[2], Baly[3], Witte[4], Strasser[4] u. a. keineswegs kritisiert werden, sie führen meines Erachtens zwar zu keiner vollständigen Lösung unseres Problems, aber zu Teilerfolgen, die nicht hoch genug zu schätzen sind.

Eine interessante Möglichkeit liefert, wie schon von anderer Seite betont wurde, die Untersuchung von Kristallen. Je nach der Richtung zu den Achsen, erhält man hier natürlich verschiedene Spektra, deren Unterschiede, bei bekannter Kristallstruktur, interessante Schlüsse zulassen müssen[5].

Abgesehen von diesen speziellen Möglichkeiten lehrt die Erfahrung zunächst, dass schon bei Änderung der äusseren, sogenannten physikalischen Bedingungen, also Temperatur, magnetisches Feld usw., die einzelnen Banden keineswegs gleichmässig nach Lage und Intensität beeinflusst werden[6]. Wenn die so hervorgebrachten Änderungen

---

[1] V. Henri, loc. cit.

[2] Zahlreiche Arbeiten im Journ. Chem. Soc.

[3] Zahlreiche Arbeiten im Journ. Chem. Soc.

[4] Zeitschr. f. wiss. Phot. loc. cit. Mit Untersuchungen in ähnlicher Richtung sind wir zurzeit selbst beschäftigt.

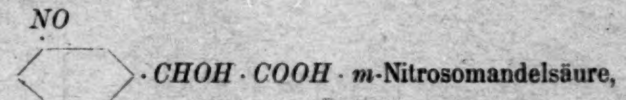
[5] Vgl. F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 224 (1918).

[6] Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie; J. Becquerel, Physik. Zeitschr. **8**, 632, 929 (1907); **9**, 94; Du Bois und Elias, Ann. d. Physik **27**, 233 (1908); interessante Temperatureinflüsse fanden auch K. A. Hofmann und Kirmreuther bei seltenen Erden, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 312 (1910).

quantitativ auch sehr viel schwächer sind, als die durch geringe chemische Änderungen hervorgebrachten, so verspricht ihre genaue Verfolgung innerhalb weiter Spektralbereiche doch sicher Einblicke in dem erwünschten Sinne.

In noch viel höherem Ausmasse gilt dies aber von den Begleiterscheinungen der selektiven Absorption. So konnte schon Stark die Zusammengehörigkeit einzelner Banden im Absorptionsspektrum durch Untersuchung der Fluoreszenz nachweisen; Bestrahlung in einer kurzwelligen rief Fluoreszenz in der gekoppelten langwelligen und nur in dieser hervor. Die Bedeutung und Anwendungsmöglichkeit dieser Methode ist aus den Darlegungen Starks leicht zu erkennen[1].

Wertvollste Aufschlüsse vermag ferner die bisher immer noch ungenügend und nur im Sichtbaren untersuchte Rotationsdispersion absorbierender, optisch aktiver Stoffe zu liefern, wie bereits in einer früheren Mitteilung von E. Rosenbohm und dem Verfasser[2]) betont wurde, wo auch eine Reihe von Beispielen gegeben wurde. Es ist zu erwarten, dass absorbierende, speziell farbige, optisch aktive Verbindungen nur innerhalb derjenigen Banden anormale Rotationsdispersion zeigen werden, die durch Schwingungen des asymmetrischen Elektronensystems bedingt sind. Es dürfte zur Sicherung dieser Anschauung nicht nur bei anorganischen Komplexen, sondern auch bei organischen Stoffen. z. B.



ein chemisch wie optisch interessantes Material zu fördern sein.

Wichtige Erfolge für unsere Ziele zeitigte bereits die Verfolgung der Änderungen der photochemischen Empfindlichkeit mit der Wellenlänge. Hier liegen bereits so zahlreiche Untersuchungen vor, dass einige Hinweise und Beispiele an dieser Stelle genügen müssen.

Jede spezifische photochemische Wirkung wird an einer bestimmten Elektronengattung des Moleküls angreifen. Beim Maximum der Absorption, die durch diese Gattung hervorgerufen wird, sollte dabei auch die maximale Wirkung zu erwarten, die photochemische Wikung proportional der absorbierten Energie sein. Derartiges Verhalten fand z. B. Lasareff in der Tat bei seinen Studien über das Ausbleichen von Farbstoffen.

---

[1]) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **10**, 1, 139 (1913).
[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 198 (1920).

Erregung einer anderen Gattung von Elektronen desselben Moleküls kann natürlich vollkommen veränderte Lichtwirkungen hervorrufen, als einfachste Beispiele seien nur die Fulgide Stobbes erwähnt, bei denen Änderungen der Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes sogar direkt Umkehrungen des photochemischen Prozesses hervorrufen können. Die Untersuchung der Lichtwirkung in den verschiedenen Banden eines absorbierenden Stoffes muss also erlauben, die Elektronengattungen, die sie veranlassen, voneinander loszuheben[1]).

Dies wird auch dann möglich sein, wenn die einzelnen Banden nicht bequem getrennt im Spektrum liegen, sondern einander überdecken und miteinander verschmelzen. In solchen Fällen wird die photochemische Empfindlichkeit keineswegs denselben Verlauf mit der Wellenlänge besitzen wie die Absorption; und die Aufnahme der photochemischen Empfindlichkeit in Funktion der Wellenlänge gibt direkt ein Mittel an die Hand, die Partialkurve der „photochemischen" Elektronen herauszuschälen. Dies hat z. B. V. Henri[2]) erfolgreich beim Acetaldehyd durchgeführt, auf den Licht der Wellenlänge 280 $\mu\mu$ stärker wirkt, als die kürzere, stärker absorbierte 230 $\mu\mu$. Auf Grund seiner Messungen gelang es auf diese Weise Herrn Henri, die Absorptionskurve des Acetaldehyds $CH_3 - CH = O$ in zwei Partialkurven zu zerlegen, deren eine, bei längeren Wellen, auf Elektronen der allein photoempfindlichen $- CH = O$-Gruppe zurückgehen muss, während die kurzwelligere der CH_3-Gruppe zugesprochen wird. Wenn diese spezielle Interpretation auch noch zu modifizieren sein dürfte, so ist doch jedenfalls diese Partialkurvenzerlegung ein unbestreitbarer Erfolg. Weitere Beispiele dieser Art lassen sich in grosser Zahl angeben, es sei nur auf die Arbeiten und Referate von Chr. Winther[3]), Plotnikow u. a. verwiesen.

Aber auch bei einfachen und übersichtlichen rein chemischen Änderungen am Molekül wird dessen Lichtabsorption in den einelnen Banden sehr verschieden, ja ganz gegensätzlich beeinflusst, wie an dem besonders einfachen Falle des Phorons und seiner Additionsverbindungen gezeigt werden mag. Prinzipiell werden bei unsymmetrischer Addition[4]) die Banden derjenigen Elektronen geschwächt werden, die

---

[1]) Vgl. hierzu die Abhandlung von J. Lifschitz und E. Rosenbohm, die diese Verhältnisse bei anorganischen Komplexen näher beleuchtet, sowie die interessante Arbeit J. Vráneks, Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 336 (1917).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3627 (1913).

[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**, 19 und 196 (1914/15).

[4]) Siehe Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**, 269 (1917); Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 897 (1917); sowie die Züricher Dissertationen von H. Lourié und J. Zimmermann (im Druck). Die weitere Diskussion dieser Verhältnisse wird an anderer Stelle noch gegeben.

die Addition vermitteln, also die, an deren atomaren Träger addiert wird, während die seines Partners verstärkt werden. Bei einer $C=O$-Verbindung $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>C=O$ gibt der $>CO$-Chromophor zu Absorptionsbanden Anlass, die teils auf C-, teils auf O-Elektronen zurückgehen. Bei der halochromen Verbindung

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>C=O\dots X$$

erscheinen diejenigen des „abgesättigten" Sauerstoffs geschwächt, die des noch „ungesättigteren" C sehr erheblich verstärkt[1]). Natürlich treten bei kompliziertem Molekül auch noch sekundäre Valenzverschiebungen und daher auch optisch weitere Nebeneffekte auf. Anwendungen dieser Verhältnisse haben Verfasser und Lourié gemacht[2]).

Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Bildung von Molekülverbindungen verspricht daher weitgehende Aufschlüsse für unser Problem einer Differenzierung bandenreicher Spektra.

Aber auch bei intramolekularen Variationen, verfolgbaren Änderungen im Molekül selbst, wird dessen Spektrum bekanntlich keineswegs in allen Banden gleichmässig verändert. Andernfalls wäre ja überhaupt eine „Chromophortheorie", geschweige denn eine Anwendung der Absorption zur Konstitutionsermittelung, unmöglich. Ich erinnere hier nur an die von mir früher durchgeführte Ermittelung des Chromophors der farbigen Salze aus Oximidoketonen[3]), durch systematische Abänderung im Molekülbau der Violursäuren. Freilich ist dieser Weg in den meisten Fällen ein ungemein mühseliger und langwieriger.

Die vorstehenden durchaus nicht erschöpfenden und vielfach programmatischen Darlegungen dürften genügen, um zu zeigen, dass wir in der Tat eine Fülle methodischer Möglichkeiten zur Differenzierung bandenreicher Absorptionsspektren besitzen. Es wird versucht werden, die angedeuteten Wege weiterhin experimentell zu beschreiten.

---

[1]) Man kann diese Verhältnisse natürlich auch in die Terminologie der Kauffmannschen Zersplitterungstheorie übersetzen — hierauf braucht aber nicht näher eingegangen zu werden.

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 897 (1917).

[3]) Lifschitz: Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung. (Stuttgart Enke 1914) und Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1719 (1917).

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Nachschrift siehe S. 126.

Thermodynamik der Mischungen[1].

Zweiter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen 23. 1. 20.)

Das thermodynamische Potential eines aus β Phasen und α Komponenten bestehenden chemischen Systems hat nach den Überlegungen im ersten Teil dieser Abhandlung den Wert

$$\Phi = \sum^{\beta} [n_1 \varphi_1 + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha + \sigma + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha)]. \quad (1)$$

Dieser Ausdruck gilt, was dort allerdings nicht besonders hervorgehoben wurde, wohl aber aus dem Gang der Rechnung klar hervorgeht[2], nur für den Fall, dass das System aus kondensierten Phasen besteht.

Wir wollen jetzt nachweisen, dass auch in den Fällen, wo unter den β-Phasen des Systems eine gasförmige vorkommt, die obige Beziehung gültig bleibt.

Wir können zunächst das Potential eines solchen Systems in der folgenden Gestalt schreiben:

$$\Phi = \sum^{\beta-1} [n_1 \varphi_1 + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha + \sigma + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha)] + \Phi_g,$$

worin Φ_g das thermodynamische Potential der Gasphase bezeichnet.

---

[1] Wegen des in ganz Portugal fast völligen Mangels an wissenschaftlichen Zeitschriften wäre ich denjenigen Forschern zu Dank verpflichtet, die mir einen Abdruck etwaiger Arbeiten zukommen liessen, die mit der vorliegenden Theorie, sei es in ablehnender, sei es in zustimmender Haltung, in irgendwelcher Verbindung stehen.

Lissabon, Rua do Seculo 108 I.

[2] Der dort benutzte Ausdruck für die Entropie gilt nur für Mischungen in kondensiertem Zustand.

Gehorcht letztere den Gasgesetzen, so wird

$$\Phi_g = -\sum_{i=1}^{i=\alpha}\left[n_i\left(T(c_v)_i \ln T + RT\ln\frac{T}{p_i} - (c_v)_i T - RT + k_i T - e_i\right)\right]$$

oder, da

$$p_i = p \cdot c_i$$

ist,

$$\Phi_g = -\sum_{i=1}^{i=\alpha}\left[n_i\left(T(c_v)_i \ln T + RT\ln\frac{T}{p} - (c_v)_i T - RT + k_i T - e_i\right)\right]$$
$$+ RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha)$$

oder, da die Ausdrücke in den runden Klammern unter dem Summenzeichen die molekularen Potentiale φ der reinen Gase unter dem Drucke p und bei der Temperatur T sind,

$$\Phi_g = n_1\varphi_1 + \cdots + n_\alpha\varphi_\alpha + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha). \quad (2)$$

Es lässt sich also auch in dem Falle, dass unter den β Phasen eines Systems eine gasförmige vorkommt, die den Gasgesetzen folgt, das totale thermodynamische Potential des Systems in der unter (1) gegebenen Form darstellen.

Um zu begründen, dass auch solche Systeme, welche eine gasförmige Phase enthalten, die den Gasgesetzen nicht gehorcht, ebenfalls ein Potential von der Gestalt (1) besitzt, genügt es nachzuweisen, dass die Entropie eines Gases in der Form

$$S = \int_0^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (3)$$

geschrieben werden kann.

Wir wollen versuchen, diese Auffassung plausibel zu machen. Zunächst ist es klar, dass ein Stoff unter dem endlichen Drucke p und in stabilem Zustande beim absoluten Nullpunkt nur fest oder flüssig (amorph) sein kann. Wir können uns nun den Weg, auf welchen der Stoff — hierbei ist es offenbar gleichgültig, ob er den Gasgesetzen gehorcht oder nicht — von seinem Gaszustand (p, T) in den flüssigen Zustand beim absoluten Nullpunkt $(p, T = 0)$ gelangt, auf zwei Arten bewerkstelligt denken. Einmal, indem er, bis zur Siedetemperatur unter dem Druck p abgekühlt, der Verflüssigung unterworfen, dann als Flüssigkeit auf die Schmelztemperatur gebracht — bis hierher können sämtliche Zustände, die der Stoff durchläuft, stabile sein — und endlich in metastabilem und labilem Zustand bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt wird. Ein andermal aber, und auf diesen Weg

kommt es uns hier an, indem er unter dem konstanten Druck p und ohne seine homogene Beschaffenheit zu verlieren, vom gasförmigen Zustand bei T in den flüssigen Zustand beim absoluten Nullpunkt gelangt. In diesem letzteren Falle kann nun die Entropie des Gases tatsächlich in der oben unter (3) gegebenen Form geschrieben werden. Gilt aber dieser Wert, so lässt sich das thermodynamische Potential eines Systems aus β Phasen, deren eine gasförmig ist, stets in der unter (1) dargestellten Gestalt wiedergeben.

Bedeutung einer im ersten Teil eingeführten Vereinfachung.

Wir haben im ersten Teil angenommen, dass bei relativ niedrigen Drucken das molekulare thermodynamische Potential eines reinen flüssigen oder festen Stoffes so gut wie unabhängig ist vom Druck, und dass es mit grosser Annäherung dem molekularen Potential des Dampfes gleichgesetzt werden kann, der bei der betreffenden Temperatur mit dem kondensierten Stoff im Gleichgewichte steht.

Wir wollen jetzt ermitteln, welche Grösse wir bei der obigen Annahme vernachlässigt haben.

Bezeichnen wir mit $\varphi'(p, T)$ das molekulare Potential des kondensierten reinen Stoffes unter dem Drucke p und bei der Temperatur T und mit $\varphi''(P, T)$ das des Dampfes bei derselben Temperatur und unter dem Gleichgewichtsdrucke P, so lehrt die Thermodynamik, dass im Gleichgewichtszustande dampfförmig-kondensiert

$$\varphi'(P, T) = \varphi''(P, T).$$

Bei der früher erfolgten Gleichsetzung vernachlässigten wir also die Differenz $\varphi'(P, T) - \varphi'(p, T)$.

Nun besteht die Identität

$$\varphi'(p, T) - \varphi'(P, T) = \int_P^p \frac{\partial \varphi'}{\partial p} dp \quad (4)$$

oder, mit Rücksicht darauf, dass

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial p} = v$$

ist, worin v das Molekularvolumen des kondensierten Stoffes ist,

$$\varphi'(p, T) - \varphi'(P, T) = \int_P^p v dp. \quad (5)$$

Es wird somit

$$\varphi'(p, T) = \varphi''(P, T) + \int_P^p v\,dp.$$

Bei den hier in Betracht kommenden relativ niedrigen Drucken können wir

$$v = v_0(1 - \alpha \cdot p) \tag{6}$$

setzen, worin die Kompressibilität α des kondensierten Stoffes als unabhängig vom Druck anzusehen ist.

Es wird dann

$$\varphi'(p, T) = \varphi''(P, T) + v_0(p - P) - {}^1\!/_2 v_0 \alpha (p^2 - P^2).$$

Vernachlässigen wir noch die Kompressibilität des Stoffes, so erhalten wir in zweiter Annäherung:

$$\varphi'(p, T) = \varphi''(P, T) + v(p - P).$$

Auf Grund der Beziehung (5) wird nun der früher abgeleitete Ausdruck für das Potential eines eine den Gasgesetzen gehorchende Gasphase enthaltenden Systems aus α Komponenten:

$$\Phi = \sum^{\beta-1} [n_1 \varphi_1(p, T) + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha(p, T) + \sigma + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha)]$$
$$- \sum_{i=1}^{i=\alpha} \left[n_i \left(T(c_v)_i \ln T + RT \ln \frac{T}{p_i} - (c_v)_i T - RT + k_i T - e_i \right) \right]$$

den Wert annehmen

$$\Phi = \sum^{\beta-1} \left[n_1 \left(\varphi_1(P_1, T) + \int_{P_1}^p v_1\,dp \right) + \cdots \right.$$
$$\left. + n_\alpha \left(\varphi_\alpha(P_\alpha, T) + \int_{P_\alpha}^p v_\alpha\,dp \right) + \sigma + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha) \right]$$
$$- \sum_{i=1}^{i=\alpha} \left[n_i \left(T(c_v)_i \ln T + RT \ln \frac{T}{p_i} - (c_v)_i T - RT + k_i T - e_i \right) \right]$$

oder, da allgemein

$$\varphi(P, T) = -T \left[(c_v) \ln T + R \ln \frac{T}{P} - (c_v) - R + k \right] + e$$

ist,

$$\Phi = -\sum^{\beta-1}\left\{\sum_{i=1}^{i=\alpha}\left[n_i\left(T(c_v)_i \ln T + RT\ln\frac{T}{P_i} - (c_v)_i T - RT\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + k_i T - e_i - \int_{P_i}^{p} v_i dp\right)\right] + \sigma + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha)\right\}$$

$$- \sum_{i=1}^{i=\alpha}\left[n_i\left(T(c_v)_i \ln T + RT\ln\frac{T}{p_i} - (c_v)_i T - RT + k_i T - e_i\right)\right].$$

Hieraus finden wir als völlig strenge Gleichgewichtsbedingungen des Systems folgende Beziehungen:

$$RT\ln p_1 = RT\ln P_1 + \int_{P_1}^{p} v_1\, dp + \frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'} + RT\ln c_1' = \cdots$$

$$= RT\ln P_1 + \int_{P_1}^{p} v_1\, dp + \frac{\partial\sigma^{\beta-1}}{\partial n_1^{\beta-1}} + RT\ln c_1^{\beta-1}$$

. . . .

. . . .

$$RT\ln p_\alpha = RT\ln P_\alpha + \int_{P_\alpha}^{p} v_\alpha dp + \frac{\partial\sigma'}{\partial n_\alpha'} + RT\ln c_\alpha' = \cdots$$

$$= RT\ln P_\alpha + \int_{P_\alpha}^{p} v_\alpha dp + \frac{\partial\sigma^{\beta-1}}{\partial n_\alpha^{\beta-1}} + RT\ln c_\alpha^{\beta-1},$$

worin

$$p = p_1 + \cdots + p_\alpha$$

ist. Diese Beziehungen gehen in die früher von uns aufgestellten Bedingungen über, wenn man

$$\int_{P_1}^{p} v_1 dp = \cdots = \int_{P_\alpha}^{p} v_\alpha dp = 0 \tag{7}$$

setzt.

Wir wollen jetzt nachweisen, dass man in den obigen Bedingungsgleichungen die Integralglieder tatsächlich vernachlässigen darf. Zu diesem Zweck bringen wir jene Beziehungen in die Form

$$\ln\frac{p}{P\cdot c} + \frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial n} = \frac{1}{RT}\int_{P}^{p} v\,dp.$$

Unter der wohlbegründeten Annahme, dass bei den in Betracht kommenden Drucken das Molekularvolumen v als konstant angesehen werden kann, und indem wir RT durch PV ersetzen, worin V das Molekularvolumen des bei der Temperatur T mit dem reinen kondensierten Stoff in Gleichgewicht stehenden Dampfes ist, geht obige Gleichung über in

$$ln \frac{p}{P \cdot c} + \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial n} = \frac{v}{V} \cdot \frac{p-P}{P}.$$

Der Bruch $\frac{p-P}{P}$ besitzt wohl einen zwischen mehr oder minder engen Grenzen veränderlichen Wert — von der Variation von p mit der Zusammensetzung der Mischung abhängig —, der Quotient $\frac{v}{V}$ hat aber bei einem Stoff, dessen Dampf den Gasgesetzen gehorcht, im allgemeinen einen so kleinen Wert — um so geringer, je ferner sich der Stoff vom kritischen Punkt befindet —, dass man in den meisten Fällen getrost wird setzen können

$$\frac{v}{V} \cdot \frac{p-P}{P} \approx 0.$$

Einleuchtender ist vielleicht folgende Beweisführung. Statt in

$$\frac{1}{RT} \int_P^p v dp = \frac{vp}{RT} - \frac{vP}{RT}$$

das Glied RT auf der rechten Seite beidemal durch PV zu vertreten, wollen wir diese Substitution nur im zweiten Bruch vornehmen, während wir das RT des ersten Quotienten durch pV_p ersetzen wollen, worin V_p, wenn $p < P$ ist, das Volumen des Dampfes unter dem Drucke p und bei der Temperatur T in stabilem Zustand bezeichnet, wenn dagegen $p > P$ ist, das Volumen des Dampfes für die gegebenen Werte von p und T in metastabilem Zustand bedeutet.

Bei dieser letzteren Gleichsetzung wird stillschweigend vorausgesetzt, dass der Dampf in dem in Betracht kommenden metastabilen Gebiet den Gasgesetzen gehorcht. Ist dies tatsächlich der Fall, so ist die Annahme (7) vollberechtigt. Im entgegengesetzten Fall wird dagegen bei Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen manchmal die Mitberücksichtigung des Integrals $\int_P^p v dp$ erforderlich sein.

Für ein zweiphasiges ideales, rein physikalisches System aus zwei

Komponenten erhält man unter diesen Umständen statt der früheren Gleichgewichtsbedingungen:

$$p_1 = P_1 c_1 \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 c_2$$

jetzt die Beziehungen

$$p_1 = P_1 c_1 e^{\frac{1}{RT}\int_{P_1}^{p} v_1 dp} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 c_2 e^{\frac{1}{RT}\int_{P_2}^{p} v_2 dp}$$

oder vereinfacht,

$$p_1 = P_1 c_1 e^{\frac{v_1}{RT}(p_1 + p_2 - P_1)} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 c_2 e^{\frac{v_2}{RT}(p_1 + p_2 - P_2)}.$$

Dass das thermodynamische Potential eines unter verhältnismässig niedrigem Druck stehenden flüssigen oder festen Stoffes in der Tat annähernd unabhängig ist vom Druck, können wir unter Benutzung der van der Waalsschen Zustandsgleichung etwa auf folgende Weise plausibel machen.

Für die molekulare innere Energie eines kondensierten Stoffes erhält man auf Grund jener Zustandsgleichung den Ausdruck

$$u = u_0 + \frac{a}{v} + c_v T$$

und für die molekulare Entropie s den Wert

$$s = s_0 + R ln(v - b) + c_v ln T.$$

Die totale Energie wird demnach

$$u + pv = u_0 - \frac{a}{v} + RT - \frac{a(v-b)}{v^2} + pb$$

oder

$$u + pv = u_0 - \frac{a}{b}\left[1 - \left(\frac{v-b}{v}\right)^2\right] + RT + pb$$

oder unter der wohlberechtigten Vernachlässigung von $\left(\frac{v-b}{v}\right)^2$ neben 1 und von pb neben $\frac{a}{v}$

$$u + pv = u_0 - \frac{a}{v} + RT.$$

Andererseits ist

$$v - b = \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} \approx \frac{RTv^2}{a} \approx \frac{RTb^2}{a}.$$

Unter Benutzung dieser vereinfachten Beziehungen wird das thermodynamische Potential eines kondensierten Stoffes

$$\varphi = T(R + c_v) \ln T + RT \ln \frac{Rb^2}{a} + (R + s_0)T - \frac{a}{b} + u_0,$$

ein vom Druck tatsächlich unabhängiger Ausdruck.

Über den osmotischen Druck von Lösungen beliebiger Konzentration.

In einem mit verschiebbarem Kolben versehenen zylindrischen Gefäss befinde sich irgend ein reines Lösungsmittel. Durch Vermittlung des Kolbens werde darauf der Druck p ausgeübt. Das Lösungsmittel werde ferner durch eine dafür durchlässige, dagegen für darin gelöste Stoffe undurchlässige Wand in zwei Schichten geteilt. Solange man das Lösungsmittel auf beiden Seiten der semipermeablen Scheidewand rein erhält, wird letztere in Ruhe verbleiben. Löst man aber in dem mit dem ursprünglichen Kolben nicht in Berührung befindlichen Teil des Lösungsmittels eine bestimmte Menge irgendeines Stoffes auf, so wird die halbdurchlässige Wand sich in der Richtung nach dem anderen Kolben fortbewegen. Damit diese Bewegung unterbleibt, ist es offenbar erforderlich, einen gewissen Druck π auf die Scheidewand auszuüben. Diesen Druck bezeichnet man als osmotischen Druck. Der hydrostatische, in der Lösung wirksame Druck ist demnach im Gleichgewichtsfalle $p + \pi$. Bei nicht allzuverdünnten Lösungen wird der osmotische Druck, ausser von anderen Faktoren, im allgemeinen auch von p abhängen.

Das thermodynamische Potential eines solchen Systems ist nun im Falle einer nichtidealen, rein physikalischen Lösung

$$\Phi = n' \varphi(p, T) + n'' \varphi(p + \pi, T) + n_1 \varphi_1(p + \pi, T) + \sigma$$
$$+ RT(n'' \ln c'' + n_1 \ln c_1),$$

worin der erste Summand das Potential des reinen unter dem Druck p befindlichen Lösungsmittels, die übrigen Glieder dagegen das Potential der unter dem Drucke $p + \pi$ stehenden Lösung darstellen.

Nun lautet die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung

$$(\delta \Phi)_{p, \pi, T} = 0.$$

Es wird somit

$$\varphi(p, T) = \varphi(p + \pi, T) + \frac{\partial \sigma}{\partial n''} + RT \ln c'',$$

oder unter Berücksichtigung von (4) und davon, dass

$$c'' = 1 - c_1$$

ist,

$$\int_{p+\pi}^{p} v\,dp = \frac{\partial \sigma}{\partial n''} + RT\,ln(1 - c_1).$$

Je nachdem wir nun v als konstant ansehen oder die Beziehung (6) gelten lassen, erhalten wir für den osmotischen Druck der Lösung die Werte

$$\pi = -\frac{1}{v}\cdot\frac{\partial \sigma}{\partial n''} - \frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1) \tag{8}$$

bzw.

$$\pi - \frac{1}{2}\frac{v_0}{v}\,\alpha\pi^2 = -\frac{1}{v}\cdot\frac{\partial \sigma}{\partial n''} - \frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1).$$

Der Quotient $\frac{v_0}{v}$ kann näherungsweise gleich 1 gesetzt werden. Führen wir diese Vereinfachung ein, so verwandelt sich die letzte Gleichung in

$$\pi - \frac{1}{2}\,\alpha\pi^2 = -\frac{1}{v}\cdot\frac{\partial \sigma}{\partial n''} - \frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1). \tag{9}$$

Handelt es sich um eine ideale Lösung, so wird $\frac{\partial \sigma}{\partial n''} = 0$, und es gehen die Formeln (8) und (9) über in

$$\pi = -\frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1)$$

und

$$\pi - \frac{1}{2}\,\alpha\pi^2 = -\frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1),$$

Ausdrücke, die wohl van Laar zum erstenmal ableitete.

Bei nichtidealen, rein physikalischen Lösungen ist

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n''} = B_2 c_1^2 + B_3 c_1^3 + B_4 c_1^4 + \cdots,$$

worin die Koeffizienten B in dem früher definierten Zusammenhang mit der Mischungswärme der Lösung stehen. Führen wir diesen Wert in die Formeln (8) und (9) ein, so erhalten wir

$$\pi = -(B_2 c_1^2 + B_3 c_1^3 + B_4 c_1^4 + \cdots)\frac{1}{v} - \frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1)$$

und

$$\pi - \frac{1}{2}\,\alpha\pi^2 = -\frac{1}{v}(B_2 c_1^2 + B_3 c_1^3 + B_4 c_1^4 + \cdots) - \frac{RT}{v}\,ln(1 - c_1).$$

Van Laar leitet dagegen unter Benutzung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für binäre Gemische folgenden Ausdruck ab

$$\pi = -\frac{a}{v} c_1^2 - \frac{RT}{v} ln(1 - c_1). \qquad (10)$$

Wir werden vielleicht schon in der nächsten Fortsetzung dieser Arbeit van Laars Untersuchungen über binäre Mischungen eingehender besprechen. Es wird sich ergeben, dass, ebenso wie dessen Ausdrücke für die molekularen thermodynamischen Potentiale der Komponenten einer Mischung, infolge der Verwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung, nur angenäherte Gültigkeit besitzen — unsere Formeln für die gleichen Grössen beanspruchen dagegen völlige Strenge der Ableitung —, so auch der allgemeine van Laarsche Ausdruck (10) für den osmotischen Druck weniger genau ist als der von uns abgeleitete.

Was nun den wissenschaftlichen Wert des von van't Hoff in die physikalische Chemie eingeführten Begriffes des osmotischen Druckes betrifft, so pflichte ich vollkommen der Ansicht van Laars bei. Auch ich halte diesen Begriff für leicht irreführend und dem Fortschritt stark hinderlich, sobald man das Gebiet, wo er so hervorragende Dienste leistete, nämlich das der äusserst verdünnten Lösungen verlässt und ihn auf das der Lösungen beliebiger Konzentration übertragen will. Wie van Laar bin ich der Meinung, dass der primäre und grundlegende Begriff in der Thermodynamik der Mischungen der des thermodynamischen Potentials ist, und dass heute der Begriff des osmotischen Drucks — für konzentrierte Lösungen kaum mathematisch streng formulierbar — am besten aus der physikalischen Chemie und mit noch grösserem Rechte aus der Thermodynamik verbannt werden sollte. Höchstens dürfte er seiner Anschaulichkeit wegen in elementareren Darstellungen beibehalten werden.

Zu allen den Gründen aber, die van Laar gegen jenen Begriff anführt, kommt jetzt noch der gewiss nicht zu unterschätzende hinzu, dass man gegenwärtig und zwar auf Grund der vorliegenden, vom thermodynamischen Potential ausgehenden Theorie wohl imstande ist, eine vollkommen strenge Thermodynamik der Mischungen zu entwickeln, während man auf Grund der Vorstellung des osmotischen Druckes wohl stets nur eine approximative Theorie wird entwerfen können. Und dies weil die Auswertung des Integrals $\int_{p+\pi}^{p} v\,dp$ die genaue Kenntnis der Zustandsgleichung voraussetzt, eine Kenntnis, die

wir leider nicht besitzen, und was uns darum zwingt, die Rechnungen unter gewissen vereinfachenden Annahmen durchzuführen. Der osmotische Druck scheint also ein zu baldiger Ausmerzung aus der Wissenschaft verurteilter Begriff zu sein. Wir werden deshalb hier unsere Betrachtungen über den osmotischen Druck abbrechen.

Gaslösungen.

	n'_1, n'_2	n''_1, n''_2
Das System:	Ideale, physikalische Mischung, fest oder flüssig	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf.

Die Komponente 1 des Systems sei unter dem im System herrschenden Druck p und bei der dem System zukommenden Temperatur T ein ideales Gas, die Komponente 2 eine Flüssigkeit oder ein fester Stoff.

Wir bestimmen zunächst die thermodynamischen Potentiale der beiden Phasen.

Dasjenige der Dampfphase ist nach (2)

$$\Phi'' = n''_1 \varphi_1(p, T) + n''_2 \varphi_2(p, T) + RT(n''_1 ln c''_1 + n''_2 ln c''_2).$$

Das Potential der kondensierten Phase hat dagegen den Wert

$$\Phi' = U' + pV' - TS'$$

oder

$$\Phi' = n'_1(u'_1 + pv'_1) + n'_2(u'_2 + pv'_2) - n'_1 l - T\int_0^T \frac{1}{T} C'_p dT$$
$$+ RT(n'_1 ln c'_1 + n'_2 ln c'_2)$$

oder

$$\Phi' = n'_1 \varphi_1(p, T) + n'_2 \varphi_2(P_2, T) - n'_1 \left(l - T\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} dT\right)$$
$$+ RT(n'_1 ln c'_1 + n'_2 ln c'_2),$$

worin l die molekulare Lösungswärme des Gases in der Flüssigkeit oder dem festen Stoff bedeutet.

Die Gleichgewichtsbedingungen werden somit

$$RT ln c''_1 = -l + T\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} dT + RT ln c'_1$$

oder

$$\frac{c_1'}{c_1''} = e^{\frac{1}{RT}\left[l - T\int\limits_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T} dT\right]} \tag{11}$$

und

$$\varphi_2(p, T) + RT ln c_2'' = \varphi_2(P_2, T) + RT ln c_2'$$

oder mit Rücksicht auf früher benutzte Beziehungen

$$p_2 = P_2 c_2'. \tag{12}$$

Ist die kondensierte Komponente des Systems äusserst schwer flüchtig, so wird $c_1'' \approx 1$ und somit

$$RT ln c_1' = l - T\int\limits_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T} dT.$$

Differenzieren wir partiell nach p, so erhalten wir

$$\frac{\partial ln c_1'}{\partial p} = \frac{1}{RT}\frac{\partial}{\partial p}\left[l - T\int\limits_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T} dT\right]. \tag{13}$$

Der partielle Differentialquotient nach p der in der eckigen Klammer enthaltenen Potentialdifferenz ist gleich der Differenz $v_g - v_k$ der molekularen Volumina der gasförmigen Komponente in der Dampfphase und in der Lösung. Es wird somit

$$\frac{\partial ln c_1'}{\partial p} = \frac{1}{RT}(v_g - v_k).$$

Solange das Gas den Gasgesetzen folgt, können wir

$$v_g - v_k = \frac{RT}{p}$$

setzen. Wir bekommen dann durch Substitution dieses Wertes in die obige Gleichung

$$\partial ln c_1' = \partial ln p$$

oder integriert

$$c_1' = k \cdot p,$$

worin k lediglich von der Temperatur abhängt. Das ist aber nichts anderes als das Henrysche Gesetz.

Für die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur findet man

$$\left(\frac{\partial c_1'}{\partial T}\right)_p = -\frac{l \cdot c_1'}{RT^2}. \tag{14}$$

Ersetzt man in der Bedingungsgleichung (12) c_2' durch $1 - c_1'$, so ergibt sich

$$c_1' = 1 - \frac{p_2}{P_2}.$$

Andererseits ist

$$c_1'' = \frac{p_1}{p}.$$

Führt man diese Werte in Gleichung (11) ein, so erhält man

$$\frac{c_1'}{c_1''} = p\,\frac{P_2 - p_2}{P_2 p_1}.$$

Es sei schliesslich bemerkt, dass wir auch auf Grund der Reversibilitätsbedingung zu den Formeln (13) und (14) hätten gelangen können.

	n_1', n_2'	n_1'', n_2''
Das System:	Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig oder fest	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Ermitteln wir zunächst das Potential der kondensierten Phase.

Bei deren Bildung gehen wir von dem reinen Stoff 1 in gasförmigem Zustand und von dem reinen Stoff 2 in kondensiertem, stabilem oder metastabilem Zustand aus. Unter dem Drucke p und bei der Temperatur T, die im System herrschen, seien $\varphi_1(p, T)$ und $\varphi_2(p, T)$ die molekularen thermodynamischen Potentiale der beiden reinen Stoffe.

Das Potential der kondensierten Phase lautet, wenn wir die Mischungswärme, die mit der Bildung der Phase aus n_1' Molen des gasförmigen und n_2' Molen des kondensierten Stoffes verbunden ist, mit Q_p' bezeichnen und den Planckschen Ausdruck für die Entropie der Mischung einsetzen:

$$\Phi' = n_1'(u_1 + p v_1) + n_2'(u_2 + p v_2) - Q_p' - T\int_0^T \frac{1}{T}\, C_p'\, dT$$
$$+ RT(n_1' \ln c_1' + n_2' \ln c_2')$$

oder mit Rücksicht auf die Bedeutung von C_p' und darauf, dass

$$\varphi_2(p, T) \approx \varphi_2(P_2, T)$$

ist

$$\Phi' = n_1'\varphi_1(p, T) + n_2'\varphi_2(P_2, T) - Q_p' + T\int_0^T \frac{1}{T}\,\frac{\partial Q_p'}{\partial T}\, dT$$
$$+ RT(n_1' \ln c_1' + n_2' \ln c_2').$$

Nun ist nach der im ersten Teil abgeleiteten allgemeinen Formel:

$$Q = (n_1 + n_2)[b_0 + b_1 c_1' + b_2 c_1'^2 + b_3 c_1'^3 + \cdots] \quad (15)$$

oder

$$Q = n_1 (b_0 + b_1) + n_2 b_0 + (n_1 + n_2)[b_2 c_1^2 + b_3 c_1^3 + \cdots]$$

die Mischungswärme Q_p' unserer Phase, wenn wir bedenken, dass in unserem Falle $b_0 = 0$ und $b_1 = l$ die Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung des Gases in der Flüssigkeit oder dem festen Stoff ist,

$$Q_p' = n_1' l + (n_1' + n_2')[b_2 c_1'^2 + b_3 c_1'^3 + \cdots]. \quad (16)$$

Benutzen wir dagegen statt der Formel (15) den ihr äquivalenten Ausdruck:

$$Q = (n_1 + n_2)[a_0 + a_1 c_2 + a_2 c_2^2 + a_3 c_2^3 + \cdots],$$

so erhalten wir

$$Q_p' = n_1' l + (n_1' + n_2')[a_2 c_2'^2 + a_3 c_2'^3 + \cdots]. \quad (17)$$

Das thermodynamische Potential der gasförmigen Phase hat wiederum denselben Wert wie im zuvor betrachteten System.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind demnach:

$$-\frac{\partial}{\partial n_1'}\left(Q_p' - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p'}{\partial T}dT\right) + RT ln c_1' = RT ln c_1''$$

und

$$RT ln P_2 - \frac{\partial}{\partial n_2'}\left(Q_p' - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p'}{\partial T}dT\right) + RT ln c_2' = RT ln p_1$$

oder, wenn wir die Ausdrücke (16) und (17) einführen und

$$a_2 - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial a_2}{\partial T}dT = A_2; \ldots\ldots$$

$$b_2 - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial b_2}{\partial T}dT = B_2; \ldots\ldots$$

setzen,

$$-l + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T}dT + A_2 c_2'^2 + A_3 c_2'^3 + \cdots + RT ln c_1' = RT ln c_1''$$

und

$$RT ln P_2 + B_2 c_1'^2 + B_3 c_1'^3 + \cdots + RT ln c_2' = RT ln p_1$$

oder, in übersichtlicherer Form, wenn man

$$-l + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T}\,dT = A_1$$

setzt:

$$\frac{c_1''}{c_1'} = e^{\frac{1}{RT}[A_1 + A_2 c_2'^2 + A_3 c_2'^3 + \cdots]} \tag{18}$$

und

$$p_1 = P_2 c_2' e^{\frac{1}{RT}[B_2 c_1'^2 + B_3 c_1'^3 + \cdots]}.$$

Ist

$$c_1'' \approx 1,$$

d. h., handelt es sich um einen sehr schwer flüchtigen Stoff 2, so wird aus (18)

$$c_1' = e^{-\frac{1}{RT}[A_1 + A_2 c_2'^2 + A_3 c_2'^3 + \cdots]}. \tag{19}$$

Differenziert man jetzt partiell nach p, so findet man

$$\left(\frac{\partial c_1'}{\partial p}\right)_T = -\frac{c_1'}{RT}\cdot\frac{\partial}{\partial p}[A_1 + A_2 c_2'^2 + A_3 c_2'^3 + \cdots].$$

Der partielle Differentialquotient auf der rechten Seite ist gleich $(v_g - v_k)$, molekulare Volumdifferenz des Gases in der Gas- und in der kondensierten Phase. Daraus folgt aber, wie im vorhergehenden System

$$c_1' = k \cdot p,$$

d. h. das Henrysche Gesetz. Letzteres Gesetz gilt also nicht nur für ideale, sondern auch für nichtideale, rein physikalische Mischungen.

Ist der kondensierte Stoff merklich flüchtig, d. h. hat die molekulare Konzentration c_1'' einen von 1 wesentlich verschiedenen Wert, so tritt an Stelle des Henryschen Gesetzes unsere Beziehung (18).

Für die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur findet man aus (19)

$$\frac{\partial ln c_1'}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{RT}\left[l - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T}\,dT - A_2 c_2'^2 - A_3 c_2'^3 - \cdots\right]\right\}$$

oder

$$\frac{\partial ln c_1'}{\partial T} = -\frac{1}{RT^2}[l + a_2 c_2'^2 + a_3 c_2'^3 + \cdots],$$

worin $[l + a_2 c_2'^2 + a_3 c_2'^3 + \cdots]$ die totale Lösungswärme eines Mols Gas in der kondensierten Phase bedeutet, welche Grösse man auch durch partielle Differentiation von (17) nach n_1' erhalten muss.

Das Volumen der Mischung als Funktion der Volumina der Komponenten und der Mischungswärme.

Die Erfahrung lehrt, dass das Volumen solcher Mischungen, deren Wärmetönungen bei der Bildung aus den Komponenten sehr klein oder Null sind, sich annähernd oder genau additiv aus den Volumina der Komponenten berechnen lässt. Überhaupt scheint ein ganz inniger Zusammenhang zwischen der Volumänderung bei der Vermischung und der Mischungswärme zu bestehen. Wir wollen die hier obwaltenden Verhältnisse näher untersuchen.

Betrachten wir zunächst die idealen, rein physikalischen Mischungen und von diesen wiederum zuerst diejenigen, deren Mischungswärme Null ist:

$$Q_p = 0.$$

Das thermodynamische Potential einer derartigen homogenen Mischung lautet, wenn sie aus α Komponenten besteht

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha + RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha).$$

Differenziert man Φ partiell nach p, dem Druck, unter dem die Mischung steht, und bedenkt man, dass

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = V; \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = v_1; \quad \cdots\cdots; \quad \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial p} = v_\alpha,$$

worin V das Volumen der Mischung und $v_1, \ldots, v_\alpha$ die molekularen Volumina der reinen Komponenten sind, so erhalten wir

$$V = n_1 v_1 + \cdots + n_\alpha v_\alpha$$

oder, wenn wir noch

$$n_1 v_1 = V_1; \ldots\ldots; n_\alpha v_\alpha = V_\alpha$$

setzen,

$$V = V_1 + \cdots + V_\alpha,$$

in Worten: Das Volumen einer Mischung, deren Wärmetönung bei der Bildung aus den Komponenten Null ist, ist gleich der Summe der Volumina der Komponenten.

Propylenbromid und Äthylenchlorid zeigen ein derartiges Verhalten.

Untersuchen wir jetzt den Fall einer Mischung, deren Mischungswärme eine lineare homogene Funktion der Molzahlen der Komponenten ist:

$$Q_p = -n_1 w_1 - \cdots - n_\alpha w_\alpha.$$

Das thermodynamische Potential der Mischung nimmt jetzt folgende Gestalt an:

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha + \sigma + RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_\alpha ln c_\alpha),$$

worin

$$\sigma = n_1 \left(w_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_1}{\partial T} dT\right) + \cdots + n_\alpha \left(w_\alpha - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_\alpha}{\partial T} dT\right)$$

ist. Differenzieren wir nun Φ partiell nach p, so erhalten wir

$$V = n_1 (v_1 + \Delta v_1) + \cdots + n_\alpha (v_\alpha + \Delta v_\alpha),$$

worin

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[w_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_1}{\partial T} dT\right] = \Delta v_1; \cdots; \frac{\partial}{\partial p}\left[w_\alpha - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_\alpha}{\partial T} dT\right] = \Delta v_\alpha$$

gesetzt worden ist. Die Δv sind reine Temperatur-Druck-Funktionen. Jedes Δv stellt die Volumänderung dar, die ein Mol der betreffenden Komponenten beim Übergang vom reinen in den Mischungszustand erfährt. Meist handelt es sich um feste Stoffe, die in Lösung gehen. Dann stellt Δv auch die Volumänderung dar, die mit dem Übergang eines Mols des reinen festen, in stabilem Zustand befindlichen Stoffes in ein Mol des flüssigen, in metastabilem Zustand befindlichen Stoffes verbunden ist, Temperatur und Druck unveränderlich vorausgesetzt.

Lösungen von Naphtalin oder Diphenyl in Benzol dürften obigem Gesetz gehorchen.

Zusammenfassend können wir also sagen: Das Volumen der idealen, rein physikalischen Mischungen ist eine lineare homogene Funktion der Molzahlen der Komponenten. Oder auch: Das Volumen einer idealen, rein physikalischen Mischung ist gleich der Summe der Volumina der je nach Umständen in stabilem oder metastabilem Zustand befindlichen Komponenten. Die w stellen in diesem Falle die mit dem Übergang aus dem metastabilen in den stabilen Zustand verbundenen Wärmetönungen, die Δv die mit dem gleichen Übergang verbundenen Volumänderungen dar.

Gehen wir von den Stoffen in stabilem Zustand aus, so stellen die w die Lösungswärmen dar.

Betrachten wir jetzt nichtideale, physikalische Mischungen. Das thermodynamische Potential ist in diesem Falle

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + \cdots + n_\alpha \varphi_\alpha + \sigma + RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_\alpha ln c_\alpha),$$

worin σ eine nichtlineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen $n_1, \ldots, n_\alpha$ ist und nach der im ersten Teil gegebenen Definition in folgender Weise mit der Wärmetönung Q_p der Mischung zusammenhängt:

$$\sigma = -Q_p + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT.$$

Durch partielle Differentiation von Φ nach p finden wir

$$V = V_1 + \cdots + V_\alpha - \frac{\partial}{\partial p}\left(Q_p - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT\right).$$

Bezeichnen wir andererseits die Volumänderung bei der Vermischung, d. h. die Differenz zwischen dem Volumen der Mischung und den Volumina der sie zusammensetzenden Komponenten, mit ΔV, so ist

$$V = V_1 + \cdots + V_\alpha + \Delta V.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$\Delta V = -\frac{\partial}{\partial p}\left(Q_p - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT\right).$$

Wie erwartet, besteht also ein durchaus inniger Zusammenhang zwischen der Volumänderung und der Mischungswärme eines nichtidealen physikalischen Gemisches.

Untersuchen wir weiter die Verhältnisse bei einer idealen, physikalisch-chemischen Mischung.

Wie wir im ersten Teil gesehen haben, ist das thermodynamische Potential eines derartigen Systems

$$\begin{aligned}\Phi = {} & n_1\varphi_1 + \cdots + n_a\varphi_a + N_1\Phi_1 + \cdots + N_b\Phi_b \\ & + RT\,(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_a \ln c_a + N_1 \ln C_1 + \cdots + N_b \ln C_b).\end{aligned}$$

Falls wir also die die Mischung im Gleichgewichtszustand zusammensetzenden Molekülgattungen in reinem Zustand unverändert erhalten könnten und die Vermischung dann auf rein physikalische Weise erfolgen lassen würden, so würde das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der in stabilem oder metastabilem Zustand befindlichen Komponenten sein.

Behandeln wir der Einfachheit halber den Fall, dass zwei normale Flüssigkeiten A_1 und A_2 von dem Molekulargewicht m_1 und m_2 bei der Vermischung chemisch aufeinander reagieren etwa nach der Gleichgewichtsformel

$$\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2 \rightleftarrows \nu_{12} m_{12}.$$

Sind N_1 und N_2 die Molzahlen der Komponenten vor der Vermischung und v_1 und v_2 deren molekulare Volumina und besteht die Mischung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes aus n_1 Molen A_1, n_2 Molen A_2 und n_{12} Molen A_{12}, so ist das Volumen des Systems vor der Vermischung

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2$$

und nach der Vermischung

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_{12} v_{12},$$

worin v_{12} das Molekularvolumen der gebildeten Verbindung bezeichnet. Nun ist

$$N_1 = n_1 + \frac{\nu_1}{\nu_{12}} \cdot n_{12}$$

und

$$N_2 = n_2 + \frac{\nu_2}{\nu_{12}} \cdot n_{12},$$

somit

$$V = \left(N_1 - \frac{\nu_1}{\nu_{12}} \cdot n_{12}\right) v_1 + \left(N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_{12}} \cdot n_{12}\right) v_2 + n_{12} v_{12}$$

oder

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2 + n_{12}\left[\frac{1}{\nu_{12}}(\nu_{12} v_{12} - \nu_1 v_1 - \nu_2 v_2)\right].$$

Die Klammer $(\nu_{12} v_{12} - \nu_1 v_1 - \nu_2 v_2)$ stellt nun die Volumänderung dar, die stattfindet, wenn ν_1 Mole A_1 sich mit ν_2 Molen A_2 zu ν_{12} Molen A_{12} verbinden. Die eckige Klammer bezeichnet demnach die Volumänderung, die bei der Bildung eines Mols der Verbindung A_{12} eintritt. Bezeichnen wir letztere mit $\varDelta v_{12}$, so wird

$$V = N_1 v_1 + N_2 v_2 + n_{12} \varDelta v_{12}. \tag{20}$$

Verallgemeinernd können wir sagen: Das Volumen einer idealen physikalisch-chemischen Mischung ist gleich der Summe der Volumina der normal vorausgesetzten Komponenten, vermehrt um eine Volumgrösse, die eine lineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen sämtlicher aus den Komponenten gebildeten neuen Molekülgattungen ist. Bezeichnen wir letztere Molzahlen mit (n), so wird, wenn die Zahl der normalen Ausgangskomponenten α ist,

$$V = V_1 + \cdots + V_\alpha + [(n)_1 \varDelta v_1 + (n)_2 \varDelta v_2 + \cdots],$$

worin die $\varDelta v$ die molekularen Volumänderungen bezeichnen, die bei der Bildung der neuen Verbindungen aus den ursprünglichen Kompo-

nenten eintreten. Ist das Volumen einer Verbindung grösser als das der sie zusammensetzenden Komponenten, so erhält das zugehörige Δv das positive Vorzeichen, im entgegengesetzten Fall das negative. Die Volumänderung bei der Bildung der Mischung ist somit

$$\Delta V = (n)_1 \Delta v_1 + (n)_2 \Delta v_2 + \cdots$$

Dies Gesetz gestattet, wenn die aus den normalen Komponenten entstehende neue Molekülgattung ihrer chemischen Zusammensetzung nach bekannt und die Mischung als ideal anzusehen ist, aus den bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ermittelten Volumänderungen den Prozentsatz der Verbindung in den verschiedenen Mischungen zu berechnen. Man braucht dazu nur noch die Anzahl Mole der Verbindung zu kennen, die sich bei einem einzigen Mischungsverhältnis bilden.

Wir wollen dieses Verfahren an einem Beispiel erörtern.

Eine normale flüssige Komponente A_1 gehe beim Vermischen mit einer zweiten, ebenfalls flüssigen und normalen Komponente A_2 eine Verbindung A_{12} nach der Gleichung

$$1 \text{ Mol } A_1 + 1 \text{ Mol } A_2 \rightleftarrows 1 \text{ Mol } A_{12} \tag{21}$$

ein. Wir bringen nun N_1 Mole A_1 mit N_2 Molen A_2 zusammen und messen nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts den partiellen Druck p_1 von A_1 im Dampf der entstandenen Mischung. Nach einem im ersten Teil abgeleiteten Gesetz muss

$$p_1 = P_1 c_1$$

oder

$$p_1 = P_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_{12}}$$

sein. Nun ist

$$N_1 = n_1 + n_{12}$$

und

$$N_2 = n_2 + n_{12},$$

somit

$$p_1 = P_1 \frac{N_1 - n_{12}}{N_1 + N_2 - n_{12}}$$

oder

$$n_{12} = \frac{(N_1 + N_2) p_1 - P_1 N_1}{p_1 - P_1}.$$

Ist nun V das Volumen der Mischung, dessen Dampfdruck untersucht wurde, und V_1 und V_2 die Volumina der verwendeten Mengen der Komponenten, so ist die Differenz

$$V - (V_1 + V_2) = n_{12} \Delta v_{12}$$

bekannt. Es wird somit

$$\Delta v_{12} = \frac{(V - V_1 - V_2)(p_1 - P_1)}{(N_1 + N_2) p_1 - N_1 P_1}$$

eine experimentell feststellbare Grösse. Ist aber einmal Δv_{12} bekannt, so kann man auf Grund der Formel (20) die Werte von n_{12} für beliebige Mischungsverhältnisse aus Volummessungen ermitteln. Daraus kann man dann etwa die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (21) berechnen.

Wir wollen noch bemerken, dass man diese Methode, die man die Volummethode nennen könnte, dazu verwenden kann, die Dampfdruckmethode der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten zu kontrollieren.

Auch die Volumänderungen bei der Bildung idealer physikalisch-chemischer Mischungen stehen in innigstem Zusammenhang mit den dabei beobachteten Wärmetönungen.

Offenbar ist die Mischungswärme Q_c auch eine lineare homogene Funktion ersten Grades der Zahlen der gebildeten Mole neuer Molekülgattungen:

$$Q_c = (n)_1 q_1 + (n)_2 q_2 + \cdots$$

Andererseits ist, wenn wir

$$(n)_1 \Delta v_1 = \Delta V_1;\ (n)_2 \Delta v_2 = \Delta V_2;\ \ldots$$

setzen,

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \cdots,$$

somit wird

$$Q_c = \Delta V_1 \frac{q_1}{\Delta v_1} + \Delta V_2 \frac{q_2}{\Delta v_2} + \cdots,$$

in Worten: Die Mischungswärme einer idealen physikalisch-chemischen Mischung ist eine lineare homogene Funktion ersten Grades der Volumänderungen, die mit der Entstehung der aus den normalen Komponenten gebildeten neuen Molekülgattungen verbunden ist.

Betrachten wir schliesslich die nichtidealen physikalisch-chemischen Mischungen.

Aus dem thermodynamischen Potential derartiger Gemische folgt:

$$V = V_1 + \cdots + V_\alpha + [(n)_1 \Delta v_1 + (n)_2 \Delta v_2 + \cdots] + \frac{\partial \sigma}{\partial p},$$

wobei

$$\frac{\partial \sigma}{\partial p} = -\frac{\partial}{\partial p}\left[Q_p - T\int_0^T \frac{1}{T}\,\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT\right]$$

ist. Q_p stellt hier die rein physikalische Mischungswärme dar, die mit der Bildung der Mischung aus allen sie zusammensetzenden, beständig gedachten Molekülgattungen verbunden ist.

Die Erfahrung scheint zu lehren, dass in vielen Fällen der Differentialquotient $\frac{\partial \sigma}{\partial p}$ neben dem Ausdruck in der eckigen Klammer vernachlässigt werden darf. In erster Annäherung darf man also sämtliche nichtideale physikalisch-chemische Mischungen als ideale behandeln. Die von der gegenseitigen gravitativen Beeinflussung der Moleküle herrührenden Volumänderungen sind eben im Verhältnis zu den von den chemischen Umsetzungen zwischen denselben stammenden Volumvariationen im allgemeinen verhältnismässig klein.

Lissabon, Januar 1920.

Thermodynamik der Mischungen.

Dritter Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen am 7. 3. 20.)

Ein theoretischer Ausdruck für die Grösse $T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT$.

Nach Planck ist die Entropie einer homogenen, aus α Molekülgattungen bestehenden Mischung

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT - R(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha),$$

worin C_p die thermische Kapazität der Mischung bedeutet.

Wie ich im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt habe, lässt sich dieser Ausdruck auch in der Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} S = \int_0^T \frac{(C_p)_1}{T}\,dT + \cdots + \int_0^T \frac{(C_p)_\alpha}{T}\,dT - \int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT \\ - R(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

worin die (C_p) die thermischen Kapazitäten der isolierten Komponenten und Q_p die bei deren Vermischung erfolgende Wärmetönung (Mischungswärme) bezeichnen.

Wir wollen jetzt einen neuen Ausdruck für die Entropie des Gemisches ableiten. Hierzu benutzen wir folgenden reversiblen Kreisprozess. Die beim absoluten Nullpunkt befindlichen Komponenten werden zunächst in isoliertem Zustand auf die Temperatur T erwärmt.

Die hierbei stattfindende Entropieänderung ist bekanntlich

$$S_1 = \int_0^T \frac{(C_p)}{T} dT + \cdots + \int_0^T \frac{(C_p)_\alpha}{T} dT.$$

Nun vermischen wir die Komponenten auf reversible Weise. Bezeichnet Q die Wärmemenge, die bei diesem Vorgang dem System zugeführt werden muss, so ist die dabei erfolgende Entropieänderung

$$S_2 = \frac{Q}{T}.$$

Q setzt sich aus zwei Gliedern zusammen. Erstens aus der vom System geleisteten maximalen Arbeit A und zweitens aus der negativ genommenen Mischungswärme Q_p. Es ist somit

$$Q = -Q_p + A.$$

Führen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so wird

$$S_2 = -\frac{Q_p - A}{T}.$$

Nun kühlen wir die Mischung bis zum absoluten Nullpunkt ab. Die entsprechende Entropieabnahme ist dann

$$S_3 = -\int_0^T \frac{C_p}{T} dT.$$

Spalten wir endlich die Mischung in ihre Bestandteile, so findet noch folgende Entropieänderung statt:

$$S_4 = R(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha).$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss nun, da es sich um einen reversiblen Kreisprozess handelt,

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 = 0$$

sein. Da aber

$$S_3 + S_4 = -S$$

ist, so folgt

$$S = S_1 + S_2$$

oder, wenn wir die oben ermittelten Werte einführen,

$$S = \int_0^T \frac{(C_p)_1}{T} dT + \cdots + \int_0^T \frac{(C_p)_\alpha}{T} dT - \frac{Q_p - A}{T} \qquad (2)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem für dieselbe Grösse unter (1) gegebenen, so ergibt sich

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}dT = Q_p - A - RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_\alpha ln c_\alpha). \qquad (3)$$

Diese Beziehung gestattet uns den Wert von

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}dT,$$

der in unserer Theorie eine so hervorragende Rolle spielt, aus der Mischungswärme Q_p und der maximalen Vermischungsarbeit A bei der Temperatur T zu berechnen.

Obige Formel ist insofern wichtig, als es häufig schwer, wenn nicht unmöglich sein dürfte, die Mischungswärme Q_p in seiner Abhängigkeit von der Temperatur sicher zu ermitteln und somit den Wert von

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}dT$$

mit zufriedenstellender Genauigkeit festzustellen. Mit Hilfe der gefundenen Beziehung wird es dagegen möglich, diesen Wert präzis zu berechnen, da die ihn bestimmenden Grössen sich alle auf den jeweilig untersuchten Zustand des Systems beziehen, und somit das Verhalten der Mischungswärme bei tiefen Temperaturen nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Wir werden demnach leicht prüfen können, ob der Ausdruck

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}dT$$

neben anderen damit in Verbindung stehenden Grössen, wie zum Beispiel im thermodynamischen Potential neben Q_p, vernachlässigt werden darf oder nicht.

Ist Q_p von der Temperatur unabhängig, so wird

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}dT = 0$$

und somit

$$A = Q_p - RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_\alpha ln c_\alpha),$$

eine Formel, die uns in diesem Falle erlaubt, die maximale Arbeit A aus der Mischungswärme Q_p zu finden.

Ist

$$Q_p = 0,$$

so wird

$$A = -RT(n_1 \ln c_1 + \cdots + n_\alpha \ln c_\alpha), \tag{4}$$

in Worten: In homogenen, rein physikalischen, kondensierten Systemen, deren Mischungswärme Null ist, ist der Ausdruck für die maximale Arbeit der Vermischung identisch mit dem für die Arbeit bei idealen Gasen.

Wir können letztere Beziehung für den besonderen Fall, dass die Dämpfe der reinen kondensierten Komponenten den Gasgesetzen gehorchen, noch auf andere Weise ableiten. Nach Nernst[1]) ist nämlich die maximale Arbeit bei der Vermischung von α normalen kondensierten Stoffen

$$A = RT\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + \cdots + n_\alpha \ln \frac{P_\alpha}{p_\alpha}\right). \tag{5}$$

Nun ist für $Q_p = 0$ nach einem von uns im ersten Teil abgeleiteten Gesetze:

$$\frac{p_1}{P_1} = c_1; \quad \cdots; \quad \frac{p_\alpha}{P_\alpha} = c_\alpha.$$

Führen wir diese Ausdrücke in die obige Gleichung ein, so erhalten wir tatsächlich die Beziehung (4).

Ersetzen wir A in (3) durch den Ausdruck (5), so bekommen wir

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT = Q_p - RT\left(n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} c_1 + \cdots + n_\alpha \ln \frac{P_\alpha}{p_\alpha} c_\alpha\right). \tag{6}$$

Der Ausdruck

$$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q_p}{\partial T}\,dT$$

wird also besonders leicht berechenbar, wenn die Dämpfe der Komponenten, die eine nichtideale Mischung zusammensetzen, den Gasgesetzen gehorchen.

Geht man bei der Bestimmung des thermodynamischen Potentials einer Mischung statt vom Ausdruck (1), den wir früher benutzten, vom Ausdrucke (2) aus, so erhält man für jene Grösse den Wert

$$\Phi = n_1\varphi_1 + \cdots + n_\alpha\varphi_\alpha - A.$$

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 114 (1907).

Die Gleichgewichtsbedingungen eines aus β Phasen und α Komponenten bestehenden Systems lauten dann:

$$\varphi_1' - \frac{\partial A'}{\partial n_1'} = \varphi_1'' - \frac{\partial A''}{\partial n_1''} = \cdots = \varphi_1^\beta - \frac{\partial A^\beta}{\partial n_1^\beta}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\varphi_\alpha' - \frac{\partial A'}{\partial n_\alpha'} = \varphi_\alpha'' - \frac{\partial A''}{\partial n_\alpha''} = \cdots = \varphi_\alpha^\beta - \frac{\partial A^\beta}{\partial n_\alpha^\beta}\,.$$

Diese Beziehungen führen nicht immer zu brauchbaren Resultaten.

Betrachten wir beispielsweise das folgende System:

n_1', n_2'	n_1'', n_2''
Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf.

Auf Grund der obigen Beziehungen und früherer durchaus zulässiger Vernachlässigungen erhalten wir jetzt die Gleichgewichtsbedingungen:

$$RTlnp_1 = RTlnP_1 - \frac{\partial A'}{\partial n_1'} \tag{7}$$

und

$$RTlnp_2 = RTlnP_2 - \frac{\partial A'}{\partial n_2'}\,.$$

Nun folgt aus (5)

$$\frac{\partial A'}{\partial n_1'} = RTln\,\frac{P_1}{p_1} - RT\left(n_1'\,\frac{\partial\,ln\,p_1}{\partial n_1'} + n_2'\,\frac{\partial\,ln\,p_2}{\partial n_1'}\right)$$

oder, mit Rücksicht darauf, dass nach der Margules-Duhemschen Beziehung der Ausdruck in der runden Klammer Null ist,

$$\frac{\partial A'}{\partial n_1'} = RT\,ln\,\frac{P_1}{p_1}\,.$$

Führen wir diesen Wert in (7) ein, so gelangen wir zu einer Identität, die uns nichts nützen kann. Analoges gilt für die andere Gleichgewichtsbedingung. Um zu brauchbaren Formeln zu gelangen, müsste die Arbeit A als Funktion der Konzentrationen c_1' und c_2' von vornherein bekannt sein, was leider nicht der Fall ist.

Man kann übrigens die früher von uns für obiges zweiphasiges System abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen auch aus der Beziehung (6) ableiten. Differenziert man nämlich den für zwei Komponenten

sich daraus ergebenden Ausdruck partiell nach n'_1, so erhält man mit Rücksicht auf die Margules-Duhemsche Formel

$$RT ln p_1 = RT ln P_1 - \frac{\partial Q_p}{\partial n'_1} + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q_p}{\partial n'_1}\right) dT + RT ln c'_1,$$

woraus man auf Grund des früheren, die Mischungswärme als Funktion der molekularen Konzentration c'_2 darstellenden Ausdrucks findet

$$p_1 = P_1 c'_1 e^{\frac{1}{RT}(A_1 c'^2_2 + A_2 c'^3_2 + \cdots)}.$$

Auf analoge Weise findet man die zweite Gleichgewichtsbedingung durch partielle Differentiation nach n'_2 des für zwei Komponenten sich aus (6) ergebenden Ausdrucks.

Methoden zur Bestimmung des Polymerisationsgrades anomaler Stoffe.

1. Methode.

Diese Methode, die wir die Dolezaleksche nennen wollen, weil wohl dieser Forscher der erste war, der sie anwandte[1]), besteht darin, dass man zu einer bekannten Menge einer normalen Flüssigkeit wechselnde Mengen des anomalen Stoffes (meist eine Flüssigkeit), dessen Polymerisationsgrad bestimmt werden sollen, fügt und nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes den Partialdruck der normalen Komponente im Dampf über der Lösung misst.

Bezeichnet man mit n_n die Molzahl der normalen Komponente, mit N'_a, N''_a, ... die Molzahlen der jedesmal zugesetzten Mengen der aus einfachen Molekülen bestehend gedachten anomalen Flüssigkeit — nach Dolezalek wollen wir diese Molzahlen die analytischen Molzahlen nennen — und mit n'_1, n'_2, ..., n''_1, n''_2, ..., ... die nach der Vermischung vorhandenen wirklichen Molzahlen der einfachen, doppelten, usw. Moleküle der anomalen Komponente — n'_1, n'_2, ..., n''_1, n''_2, ..., ... sollen nach demselben Forscher die wahren Molzahlen heissen —, so ist offenbar

$$\left.\begin{array}{l} N'_a = n'_1 + 2n'_2 + 3n'_3 + \cdots \\ N''_a = n''_1 + 2n''_2 + 3n''_3 + \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (8)$$

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 735 (1908).

Unter der Voraussetzung, dass die aus der normalen und anomalen Flüssigkeit bestehenden Lösungen ideale, physikalisch-chemische Mischungen sind und dass deren Dämpfe den Gasgesetzen folgen, erhalten wir aus den Gleichgewichtsbedingungen für die partiellen Dampfdrucke p'_n, p''_n, ... der normalen Komponenten in den verschiedenen Mischungen

$$\left.\begin{array}{l} p'_n = P_n \dfrac{n_n}{n_n + n'_1 + n'_2 + n'_3 + \cdots} \\ p''_n = P_n \dfrac{n_n}{n_n + n''_1 + n''_2 + n''_3 + \cdots} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots, \end{array}\right\} \quad (9)$$

worin P_n den Dampfdruck der reinen normalen Komponente bedeutet.

Bezeichnen wir ferner mit M das Molekulargewicht des einfachen Moleküls unseres anomalen Stoffes, und bestehen die Reaktionsgleichungen

$$\left.\begin{array}{l} M + M \leftrightarrows (M)_2 \\ (M)_2 + M \leftrightarrows (M)_3 \\ \cdots\cdots \\ \cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (10)$$

so lauten die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten, wie folgt:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{n_1'^2}{n'_2(n_n + n'_1 + n'_2 + n'_3 + \cdots)} = \dfrac{n_1''^2}{n''_2(n_n + n''_1 + n''_2 + n''_3 + \cdots)} = \cdots = K_2 \\ \dfrac{n'_2 n'_1}{n'_3(n_n + n'_1 + n'_2 + n'_3 + \cdots)} = \dfrac{n''_2 n''_1}{n''_3(n_n + n''_1 + n''_2 + n''_3 + \cdots)} = \cdots = K_3 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \quad (11)$$

Die drei Gleichungssysteme (8), (9) und (11) erlauben ohne weiteres die wahren Molzahlen der einfachen und assoziierten Moleküle der anomalen Flüssigkeit in den untersuchten Lösungen zu ermitteln und somit auch die Gleichgewichtskonstanten K_2, K_3, ... zu berechnen. Sind aber diese einmal bekannt, so kann man die wahren Molzahlen n_1, n_2, n_3, ... der einfachen und polymerisierten Moleküle in der reinen anomalen Flüssigkeit aus folgendem Gleichungssystem bestimmen:

$$N_a = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \cdots$$

$$K_2 = \frac{n_1^2}{n_2(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)}$$

$$K_3 = \frac{n_1 n_2}{n_3(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)}$$

. . . .

. . . .

Die mit den Umsetzungen (10) verbundenen Reaktionswärmen findet man zu:

$$r_2 = RT^2 \frac{\partial \ln K_2}{\partial T}; \quad M + M \rightarrow (M)_2 + r_2$$

$$r_3 = RT^2 \frac{\partial \ln K_3}{\partial T}; \quad (M)_2 + M \rightarrow (M)_3 + r_3$$

. . . .

. . . .

und die damit verbundenen Volumänderungen zu:

$$\Delta v_2 = -RT \frac{\partial \ln K_2}{\partial p}; \quad \Delta v_2 = (\text{Volumen von } M + M) - (\text{Volumen von } (M)_2)$$

$$\Delta v_3 = -RT \frac{\partial \ln K_3}{\partial p}; \quad \Delta v_3 = (\text{Volumen von } (M)_2 + M) - (\text{Volumen von } (M)_3)$$

. . . .

. . . .

Am einfachsten gestaltet sich die Rechnung, wenn die anomale Flüssigkeit lediglich aus Einfach- und Doppelmolekülen besteht. Dann ergeben die Gleichungssysteme (8), (9) und (11) die drei Beziehungen

$$N'_a = n'_1 + 2n'_2$$

$$p_n = P_n \frac{n_n}{n_n + n'_1 + n'_2}$$

$$K_2 = \frac{n_1'^2}{n'_2(n_n + n'_1 + n'_2)}.$$

Aus den beiden ersten Gleichungen findet man

$$n'_1 = 2n_n\left(\frac{P_n}{p_n} - 1\right) - N'_a$$

$$n'_2 = N'_a - n_n\left(\frac{P_n}{p_n} - 1\right).$$

Führt man diese Werte in die dritte Gleichung ein, so wird

$$K_2 = \frac{\left[2n_n\left(\frac{P_n}{p_n}-1\right)-N'_a\right]^2}{\left[N'_a - n_n\left(\frac{P_n}{p_n}-1\right)\right]n_n\frac{P_n}{p_n}}.$$

Hat man erst einmal K_2 mittelst der experimentellen Daten ermittelt, so findet man durch Verbindung der beiden folgenden Gleichungen

$$N_a = n_1 + 2n_2$$

und

$$K_2 = \frac{n_1^2}{n_2(n_1+n_2)}$$

die wahre Molzahl n_1 der einfachen Moleküle in der analytischen Molzahl N_a der reinen anomalen Flüssigkeit zu

$$n_1 = N_a\sqrt{\frac{K_2}{4+K_2}},$$

woraus man ohne weiteres den Assoziationsgrad unserer Flüssigkeit berechnen kann.

So einfach und durchsichtig diese Rechnungen sind, so leiden sie doch an einem gewissen Übelstande, und es kann diese Methode nur mit der allergrössten Vorsicht zur Bestimmung des Polymerisationsgrades anomaler Stoffe Verwendung finden. Der erwähnte Übelstand steckt in der obigen Annahme, dass die aus den Molekülgattungen n_n, n'_1, n'_2, ..., n_n, n''_1, n''_2, ... bestehenden Gemische ideale, physikalisch-chemische Mischungen siud.

Von Ostwald, Drucker, van der Waals, Washburn, Young und anderen ist oft auf die Tatsache hingewiesen worden, dass chemisch verwandte Stoffe sich häufig ohne bemerkenswerte Wärmetönung und Volumänderung vermischen. Molekularkinetisch kann dies so gedeutet werden, dass bei der Überführung eines einzelnen Moleküls des einen Stoffes in das Innere des anderen, es von den umgebenden andersartigen Molekülen annähernd dieselben Kraftwirkungen erfährt, wie eins dieser letzteren von den Molekülen derselben Art. Dass diese Kräfte ungefähr dieselbe Intensität besitzen, wird eben mit Recht darauf zurückgeführt, dass die Stoffe einen ähnlichen chemischen Bau besitzen. Mischungen, deren Komponenten diese Fähigkeit der Vertretbarkeit aufweisen, bezeichnet Washburn als Mischungen von „constant thermodynamic environment". Sie alle gehören in unsere Gruppe der idealen Mischungen.

Die obige Voraussetzung nun, dass die aus den Molzahlen n_n, n'_1, n'_2, ..., n_n, n''_1, n''_2, ..., ... bestehenden Gemische ideale, physikalisch-chemische Mischungen sind, zerfällt eigentlich in zwei spezielle Annahmen:

1. Die Annahme, dass die reine, anomale Flüssigkeit eine ideale, physikalisch-chemische Mischung ist, und

2. Die Annahme, dass die durch Vermischen der anomalen mit irgendeiner normalen Flüssigkeit entstehende Lösung ebenfalls ein ideales, physikalisch-chemisches Gemisch ist.

Die erste Annahme erscheint uns einigermassen berechtigt und dürfte kaum zu erheblichen Fehlern in der Bestimmung des Assoziationsgrades einer anormalen Flüssigkeit Anlass geben. Würden wir demnach, um ein konkretes Beispiel herauszugreifen, die Doppelmoleküle einer bestimmten Menge flüssiger Essigsäure, die bekanntlich aus Einfach- und Doppelmolekülen besteht, zu einem flüssigen Gebilde vereinigen — hierbei nehmen wir natürlich an, dass für die Dauer des Gedankenexperimentes die Doppelmoleküle chemisch vollkommen stabil bleiben, also trotz der hohen Dichte nicht teilweise zerfallen — und desgleichen die restierenden einfachen Moleküle zu einem anderen flüssigen Gebilde zusammenfügen, so glauben wir also, dass bei der Vermischung dieser beiden Gebilde zwecks Rückbildung der ursprünglichen flüssigen Menge Essigsäure weder eine nennenswerte Wärmetönung, noch eine Volumänderung eintreten würde. Und zwar hegen wir diese Überzeugung, weil nach unserer Ansicht ein Doppelmolekül eines bestimmten Stoffes in molekularkinetischer Hinsicht dem einfachen Molekül chemisch äusserst nahe verwandt ist. Wir leugnen damit nicht die Möglichkeit eines anderen Verhaltens. Ja, streng genommen, gibt es höchstwahrscheinlich überhaupt keine einzige absolut ideale Mischung. Wir glauben also nur, dass die Abweichungen vom idealen Verhalten bei anomalen Stoffen so gering sind, dass wir sie getrost vernachlässigen können.

Dagegen müssen wir im Prinzip Verwahrung gegen die zweite Voraussetzung einlegen. Unserer Ansicht nach entsteht durch Vermischen einer anomalen mit einer normalen Flüssigkeit im allgemeinen eine nichtideale, physikalisch-chemische Mischung. Die vorgetragene Methode ist also nur dann anwendbar, wenn wir mit einiger Zuverlässigkeit voraussehen können, dass die durch Vermischen der beiden Flüssigkeiten entstehende Lösung sich tatsächlich ideal verhält. Und das hängt offenbar von der Wahl der zuzuziehenden normalen Flüssigkeit ab, die darum nicht willkürlich gewählt werden

darf. Die Lösung wird nämlich, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, nur dann ideal oder annähernd ideal sein, wenn die benutzte normale Flüssigkeit mit der anomalen chemisch verwandt ist. Sonst können wir, wenigstens auf Grund der Methode allein, kein allzugrosses Vertrauen in die Untersuchungsergebnisse setzen.

Besonders glücklich in dieser Hinsicht scheint die Schulzesche Bestimmung des Assoziationsgrades des Toluols in reinem Zustande und in Lösungen von Benzol zu sein[1]. Toluol und Benzol sind nämlich so nahe verwandt, dass die Untersuchungsergebnisse wohl mit grosser Annäherung den Tatsachen entsprechen dürften.

Diese Methode gestattet übrigens die mit den Reaktionen (10) verbundenen Wärmetönungen und Volumänderungen experimentell zu ermitteln.

Hat man erst einmal die wahren Molzahlen $n_1, n_2, n_3, \ldots, n'_1, n'_2, n'_3, \ldots$ der anomalen Flüssigkeit in reinem Zustande und in den verschiedenen Lösungen ermittelt, so sind die bei den einzelnen Gemischen beobachteten Mischungswärmen $Q'_c, Q''_c, Q'''_c, \ldots$ bestimmt durch die Gleichungen:

$$Q'_c = (n_2 - n'_2) r_2 + (n_3 - n'_3)(r_3 + r_2) + (n_4 - n'_4)(r_4 + r_3 + r_2) + \cdots$$
$$Q''_c = (n_2 - n''_2) r_2 + (n_3 - n''_3)(r_3 + r_2) + (n_4 - n''_4)(r_4 + r_3 + r_2) + \cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,$$

worin die r die oben gegebene Bedeutung besitzen. Aus diesem Gleichungssystem kann man, da sämtliche Q_c und n bekannt sind, die einzelnen r berechnen.

Bezeichnet man andererseits mit $\Delta V', \Delta V'', \ldots$ die bei der Herstellung der verschiedenen Lösungen beobachteten Volumänderungen, so gelten die folgenden Beziehungen:

$$\Delta V' = (n_2 - n'_2)\Delta v_2 + (n_3 - n'_3)(\Delta v_3 + \Delta v_2) + (n_4 - n'_4)(\Delta v_4 + \Delta v_3 + \Delta v_2) + \cdots$$
$$\Delta V'' = (n_2 - n''_2)\Delta v_2 + (n_3 - n''_3)(\Delta v_3 + \Delta v_2) + (n_4 - n''_4)(\Delta v_4 + \Delta v_3 + \Delta v_2) + \cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

woraus man wiederum die einzelnen Δv berechnen kann.

[1]) Ann. d. Physik **59**, S. 73 (1919).

Im Falle einer nur aus Einfach- und Doppelmolekülen bestehenden Flüssigkeit wird

$$r_2 = \frac{Q_c}{n_2 - n'_2}$$

und

$$\Delta v_2 = \frac{\Delta V'}{n_2 - n'_2}.$$

2. Methode.

Genau dieselben Vorsichtsmassregeln wie bei der eben behandelten sind bei der nun zu besprechenden Methode in Anwendung zu bringen, wenigstens, wenn die Resultate einiges Vertrauen verdienen sollen. Denn auch diese Methode geht von der Voraussetzung aus, dass sowohl die reine anomale Flüssigkeit, als auch die durch Vermischen derselben mit einer normalen Flüssigkeit entstehenden Lösungen ideale physikalisch-chemische Mischungen sind.

Während wir bei dem vorhergehenden Verfahren den Einfluss der gelösten anomalen Flüssigkeit auf den Dampfdruck des normalen Lösungsmittels zum Ausgangspunkt der Untersuchungen machten, wählen wir jetzt dazu die Abhängigkeit des Gefrierpunktes des normalen Lösungsmittels von der molekularen Konzentration des darin gelösten anomalen Stoffes. Die diese Abhängigkeit beherrschende Beziehung ist die im ersten Teil abgeleitete, jetzt mit etwas veränderter Bezeichnung versehene Gleichung

$$-w_n + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_n}{\partial T}\,dT = RT\ln c_n, \tag{12}$$

worin

$$c_n = \frac{n_n}{n_n + n_1 + n_2 + \cdots}$$

ist, und w_n entweder die Wärmemenge, die vom System aufgenommen wird, wenn ein Mol des festen Lösungsmittels in Lösung geht, oder, was bei idealen Mischungen das gleiche ist, die Schmelzwärme, die zur Überführung eines Mols des Lösungsmittels aus dem festen Zustand unter dem Drucke p und bei der Temperatur T des Systems in den metastabilen, flüssigen Zustand unter dem gleichen Druck und bei derselben Temperatur erforderlich ist. Wir wollen sie im Gegensatz zu der gewöhnlichen die metastabile Schmelzwärme nennen.

Aus Formel (12) ist zunächst zu ersehen, dass, wenn die metastabile Schmelzwärme w_n von der Temperatur unabhängig wäre, die gewöhnliche Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels Null sein müsste.

Denn aus (12) folgt für

$$\frac{\partial w_n}{\partial T} = 0$$

und

$$c_n = 1$$
$$w_n = 0.$$

Da dieses Ergebnis aber mit der Erfahrung in Widerspruch steht — bekanntlich haben die Schmelzwärmen aller Stoffe einen positiven endlichen Wert —, so muss die Schmelzwärme, wenigstens innerhalb eines bestimmten, mehr oder minder weiten Temperaturintervalls, eine ausgesprochene Temperaturfunktion sein, denn nur so kann für einen reinen kondensierten Stoff

$$w_n = T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_n}{\partial T} \, dT$$

werden.

Da nun die Temperaturabhängigkeit von w_n unter dem Drucke p in der Form

$$w_n = a_1 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + \cdots \tag{13}$$

geschrieben werden kann, so wird

$$-w_n + T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial w_n}{\partial T} \, dT = -a_1 + a_2 T^2 + \frac{1}{2} a_3 T^3 + \frac{1}{3} a_4 T^4 + \cdots.$$

Führen wir diesen Wert in Formel (12) ein, so erhalten wir nach einer einfachen Umformung

$$n_1 + n_2 + \cdots = n_n \left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T - \frac{1}{2} a_3 T^2 - \frac{1}{3} a_4 T^3 - \cdots\right]} - 1 \right].$$

Die Gleichungssysteme, mittelst welcher wir nun die einzelnen wahren Molzahlen n berechnen können, sind

$$\left. \begin{array}{l} N_a = n'_1 + 2n'_2 + 3n'_3 + \cdots \\ N_a = n''_1 + 2n''_2 + 3n''_3 + \cdots \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot, \end{array} \right\} \tag{14}$$

$$\left. \begin{array}{l} n'_1 + n'_2 + n'_3 + \cdots = n_n \left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T' - \frac{1}{2} a_3 T'^2 - \cdots\right]} - 1 \right] \\ n''_1 + n''_2 + n''_3 + \cdots = n_n \left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T'' - \frac{1}{2} a_3 T''^2 - \cdots\right]} - 1 \right] \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right\} \tag{15}$$

und, wenn der Gehalt der Lösungen an anomaler Flüssigkeit nicht gar zu hoch ist, auf Grund der Reaktionen (10)

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{n_1'^2}{n_2'(n_n+n_1'+n_2'+n_3'+\cdots)}\approx\dfrac{n_1''^2}{n_2''(n_n+n_1''+n_2''+n_3''+\cdots)}\approx\cdots\approx K_2\\ \dfrac{n_2'n_1'}{n_3'(n_n+n_1'+n_2'+n_3'+\cdots)}\approx\dfrac{n_2''n_1''}{n_3''(n_n+n_1''+n_2''+n_3''+\cdots)}\approx\cdots\approx K_3\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{array}\right\} \quad (16)$$

In das letztere Gleichungssystem müssen wir deshalb die Näherungszeichen einführen, weil die einzelnen Brüche in den horizontalen Reihen sich auf verschiedene Temperaturen beziehen, für welche die Gleichgewichtskonstanten K_2, K_3, ..., da sie im allgemeinen Temperaturfunktionen sind, nicht vollkommen übereinstimmen. Je einander näher indessen die Temperaturen T', T'', T''', ... gewählt werden, und je unabhängiger die Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur sind, desto zuverlässiger sind die gefundenen Werte von K_2, K_3, ...

Besonders einfach und von dieser Unsicherheit frei wird die Rechnung für den Fall, dass die anomale Flüssigkeit nur aus einfachen und doppelten Molekülen besteht. Dann können bereits aus den beiden Gleichungen

$$N_a = n_1' + 2n_2'$$

und

$$n_1' + n_2' = n_n\left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T' - \frac{1}{2}a_3 T'^2 - \cdots\right]} - 1\right]$$

die wahren Molzahlen n_1' und n_2' berechnet werden. Man findet

$$n_1' = 2n_n\left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T' - \frac{1}{2}a_3 T'^2 - \cdots\right]} - 1\right] - N_a$$

und

$$n_2' = N_a - n_n\left[e^{\frac{1}{R}\left[a_1 - a_2 T' - \frac{1}{2}a_3 T'^2 - \cdots\right]} - 1\right],$$

woraus man die Gleichgewichtskonstante K_2 und somit den Assoziationsgrad der anomalen Flüssigkeit bestimmen kann.

Ist die Temperaturfunktion (13) nicht bekannt, so kann man statt der Formel (12) eine der beiden im ersten Teil abgeleiteten Beziehungen

$$lnc_n = -\frac{w_0(T_0 - T)}{RT_0 T} \quad (17)$$

oder

$$lnc_n = -\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T)}{RT_0T} - \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T}{T_0} \tag{18}$$

benutzen, worin w_0 die gewöhnliche molekulare Schmelzwärme des reinen normalen Stoffes, c_s und c_l seine Molekularwärmen im festen und flüssigen Zustand und T_0 die Schmelztemperatur des reinen Stoffes bezeichnen.

An Stelle des Gleichungssystems (15) tritt jetzt bei Verwendung der Gleichung (17), d. h. wenn die Schmelzwärme w_0 des Lösungsmittels innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturintervalle annähernd konstant ist, das Formelsystem:

$$\left.\begin{array}{l} n_1' + n_2' + n_3' + \cdots = n_n\left[e^{\frac{w_0(T_0 - T')}{RT_0T'}} - 1\right] \\ n_1'' + n_2'' + n_3'' + \cdots = n_n\left[e^{\frac{w_0(T_0 - T'')}{RT_0T''}} - 1\right] \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ , \end{array}\right\} \tag{19}$$

bei Verwendung dagegen des allgemeineren Ausdrucks (18), worin die Schmelzwärme w gesetzt wird:

$$w = w_0 + (c_s - c_l)(T_0 - T),$$

das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{array}{l} n_1' + n_2' + n_3' + \cdots = n_n\left[e^{\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T')}{RT_0T'} + \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T'}{T_0}} - 1\right] \\ n_1' + n_2'' + n_3'' + \cdots = n_n\left[e^{\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T'')}{RT_0T''} + \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T'}{T_0}} - 1\right] \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{array}\right\} \tag{20}$$

Aus den Gleichungssystemen (14), (19) und (16) einerseits oder (14), (20) und (16) andererseits kann man die Werte von K_2, K_3, ... und somit auch die wahren Molzahlen n_1, n_2, n_3, ... der verschiedenen Polymerisationsstufen in der analytischen Molzahl N_a der reinen anomalen Flüssigkeit bestimmen.

Besonders einfach und von den mit der Verwendung des Gleichungssystems (16) verbundenen Unsicherheiten frei wird wiederum die Berechnung des Assoziationsgrades einer aus Einfach- und Doppelmolekülen bestehenden anomalen Flüssigkeit. System (14) liefert die Beziehung

$$N_a = n_1' + 2n_2'$$

und System (20) die Beziehung

$$n_1' + n_2' = n_n\left[e^{\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T')}{RT_0T'} + \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T'}{T_0}} - 1\right]$$

aus denen man leicht findet:

$$n_1' = 2n_n\left[e^{\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T')}{RT_0T'} + \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T'}{T_0}} - 1\right] - N_a$$

$$n_2' = N_a - n_n\left[e^{\frac{[w_0 + (c_s - c_l)T_0](T_0 - T')}{RT_0T'} + \frac{c_s - c_l}{R} ln \frac{T'}{T_0}} - 1\right],$$

die für temperaturunabhängiges w (Gleichungssystem [19]) übergehen in:

$$n_1' = 2n_n\left[e^{\frac{w_0(T_0 - T')}{RT_0T'}} - 1\right] - N_a$$

und

$$n_2' = N_a - n_n\left[e^{\frac{w_0(T_0 - T')}{RT_0T'}} - 1\right],$$

woraus wiederum leicht der Assoziationsgrad der reinen anomalen Flüssigkeit bestimmt werden kann.

Ein besonderer Vorzug der soeben behandelten Methode besteht darin, dass es möglich ist, experimentell festzustellen, ob die aus den anomalen und normalen Flüssigkeiten bestehenden Lösungen wirklich ideal sind oder nicht. Denn im ersteren Falle muss die metastabile Schmelzwärme, die, wenn die Flüssigkeit sich weit genug überkalten lässt, direkt gemessen werden kann, gleich der Wärmemenge sein, die beim Schmelzen eines Mols des normalen Stoffes von der Temperatur T' in einer grossen Menge der Lösung von derselben Temperatur frei wird. Sind dagegen die Lösungen nichtideal, so werden diese beiden experimentell ermittelbaren Wärmetönungen verschieden sein.

3. Methode.

Wir können die folgende Methode die Siedepunktsmethode nennen. Sie setzt voraus, dass die zu untersuchende anomale Flüssigkeit so gut wie nichtflüchtig ist, d. h. einen minimalen, zu vernachlässigenden Dampfdruck besitzt, und dass sie, sowohl wie ihre Lösungen in einem geeignet gewählten normalen Lösungsmittel ideale Mischungen sind.

Wir benutzen wieder eine im ersten Teil abgeleitete Formel, nämlich

$$ln c_n = -\frac{r_0(T - T_0)}{RT_0T}, \tag{21}$$

worin r_0 die molekulare Verdampfungswärme eines Mols des reinen Lösungsmittels unter dem im System herrschenden Druck p und T_0 die Siedetemperatur des Lösungsmittels unter demselben Druck bezeichnen.

Ist r_0 im betrachteten Temperaturintervall nicht konstant und gehorcht der Dampf den Gasgesetzen, so tritt an dessen Stelle die Beziehung

$$r = r_0 + (c_g - c_l)(T - T_0)$$

und an Stelle der Gleichgewichtsbedingung (21) der Ausdruck

$$ln c_n = -\frac{[r_0 + (c_g - c_l)T_0](T - T_0)}{RT_0 T} - \frac{c_g - c_l}{R} ln \frac{T_0}{T}, \quad (22)$$

worin c_g und c_l die Molekularwärmen des Lösungsmittels in gasförmigem bzw. flüssigem Zustand bezeichnen.

Aus den beiden Formeln (21) und (22) kann man den bei der Untersuchung der vorigen Methode gewonnenen ganz analoge Gleichungssysteme für die Bestimmung der wahren Molzahlen der anomalen Flüssigkeit ableiten. Wir wollen sie hier der Raumersparnis halber nicht aufschreiben.

Es sei aber wiederum darauf hingewiesen, dass es auch hier möglich ist, experimentell festzustellen, ob die untersuchten Lösungen wirklich ideal sind. Es muss nämlich die molekulare Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels unter dem Druck p, also bei der Temperatur T_0, gleich der Verdampfungswärme eines Mols des Lösungsmittels aus der Lösung bei der Temperatur T sein.

4. Methode.

Die nunmehr zu behandelnde Methode befreit uns von der Voraussetzung, dass die aus der anomalen und normalen Flüssigkeit gebildeten Lösungen ideale Mischungen sind. Dagegen hält sie immer noch an der Annahme fest, dass die reine anomale Flüssigkeit ein ideales physikalisch-chemisches Gemisch ist. Unter dieser letzteren Bedingung lauten die Dampfdruckgesetze des reinen assoziierten Stoffes, wenn er lediglich aus einfachen und doppelten Molekülen besteht, wie folgt:

$$p_1 = P_1 c_1 \quad (23)$$

und

$$p_2 = P_2 c_2.$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich leider c_1 und c_2 nicht unmittelbar bestimmen, da sie ausser diesen Grössen noch die zwei

Unbekannten P_1 und P_2 enthalten, welche die Dampfdrucke der nur aus einfachen bzw. doppelten Molekülen des anomalen Stoffes zusammengesetzt gedachten, allerdings nicht realisierbaren Flüssigkeiten darstellen. Wir müssen also versuchen, eine dieser beiden Grössen auf irgendeine Weise zu ermitteln. Der folgende Weg erscheint uns der zweckmässigste zu sein.

Relativ geringe Mengen unseres anomalen Stoffes wurden in irgendeiner normalen Flüssigkeit gelöst. Die Mengen seien so gewählt, dass der anomale Stoff sowohl in der flüssigen als auch in der dampfförmigen Phase so gut wie vollkommen dissoziiert sei. Es gelten dann bezüglich der Monomoleküle unseres Stoffes die Gleichgewichtsbedingungen:

$$p_1' = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_n'^2 + A_2 c_n'^3 + \cdots]}$$

$$p_1'' = P_1 c_1'' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_n''^2 + A_2 c_n''^3 + \cdots]}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot,$$

worin die p_1', p_1'', ... und c_1', c_1'', ... die Teildrucke in den Dampfphasen bzw. die molekularen Konzentrationen der einfachen Moleküle in den einzelnen Lösungen, und die c_n', c_n'', ... die Konzentrationen des Lösungsmittels bezeichnen.

Diese Beziehungen gestatten uns sowohl P_1 als auch die Koeffizienten A_1, A_2, ... experimentell zu bestimmen. Für sehr kleines n_1' wird

$$c_n' \approx 1$$

und somit

$$P_1 = \frac{p_1'}{c_1'} e^{-\frac{1}{RT}(A_1 + A_2 + \cdots)}.$$

Führen wir diesen Wert in die Gleichung (23) ein, so erhalten wir

$$c_1 = \frac{p_1 \cdot c_1'}{p_1'} e^{-\frac{1}{RT}(A_1 + A_2 + \cdots)},$$

woraus man in Verbindung mit der Beziehung

$$N_a = n_1 + 2 n_2$$

die Gleichgewichtskonstante K_2 und den Assoziationsgrad unserer anomalen Flüssigkeit ermitteln kann.

Mit unwesentlichen Änderungen der Formeln können die vorgetragenen Methoden auch dazu Verwendung finden, den Polymerisationsgrad fester anomaler Stoffe zu bestimmen.

Man könnte noch versucht sein, auf der Annahme, dass die Gleichgewichtskonstanten eines anomalen Stoffes im Dampf und in der damit in Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit denselben Wert besitzen — was auf den ersten Blick durchaus berechtigt erscheint, da sich in beiden Zuständen der Stoff unter demselben Druck p und bei der gleichen Temperatur T befindet und die Gleichgewichtskonstanten ja lediglich von p und T abhängen, und da überdies man den Übergang von dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand auf homogene Weise bewerkstelligt denken kann —, eine neue Methode zur Bestimmung des Assoziationsgrades anomaler Flüssigkeiten gründen. Da unter diesen Umständen die molekularen Konzentrationen der Komponenten im Dampf gleich denen in der Flüssigkeit sein müssten, so brauchte man nur den Assoziationsgrad des Stoffes im Dampfzustand experimentell zu bestimmen, um gleichzeitig auch den in der Flüssigkeit zu kennen.

Bezeichnen wir also mit c'_1 und c'_2 die molekularen Konzentrationen des Dampfes, mit c_1 und c_2 die der flüssigen Phase, weiterhin mit p_1 und p_2 die partiellen Dampfdrucke und mit p den totalen Dampfdruck, so müssten nach obiger Annahme

$$c'_1 = c_1$$

und

$$c'_2 = c_2$$

sein. Diese Gleichungen wären aber nur dann in Übereinstimmung mit den früher abgeleiteten Beziehungen:

$$p_1 = pc'_1 = P_1 c_1$$

und

$$p_2 = pc'_2 = P_2 c_2,$$

worin P_1 und P_2 die allerdings nicht realisierbaren Dampfdrucke der lediglich aus einfachen bzw. doppelten Molekülen bestehend gedachten anomalen Flüssigkeit bedeuten, wenn

$$p = P_1$$

und

$$p = P_2$$

wäre, was offenbar unmöglich ein allgemeingültiges Gesetz darstellen kann.

Trotz der Gleichheit von Druck und Temperatur müssen also die Gleichgewichtskonstanten für die dampfförmige und flüssige Phase eines anomalen Stoffes verschiedene Werte besitzen. Wie das Volumen eines einheitlichen Stoffes für denselben Druck und dieselbe Tempe-

ratur zwei verschiedene Werte annehmen kann, so muss auch die Gleichgewichtskonstante eines anomalen Stoffes für gleichen Druck und gleiche Temperatur zwei verschiedene Werte erhalten.

Die Molekularwärmen der Mischungen.

Die spezifische Wärme einer Mischung lässt sich bekanntlich vielfach aus den spezifischen Wärmen der reinen Komponenten nach dem Summengesetz berechnen. In vielen anderen Fällen ist dagegen diese Bestimmungsmethode nicht brauchbar.

Wir wollen im Nachstehenden die Beziehungen ermitteln, nach denen sich die spezifische Wärme des Gemisches aus den spezifischen Wärmen der Komponenten und anderen dem Gemisch eigentümlichen Grössen berechnen lässt.

Wir beginnen mit der Untersuchung der idealen, rein physikalischen Mischungen und wählen von diesen zunächst diejenigen heraus, deren Mischungswärme Q_p Null ist. Handelt es sich hierbei um ein flüssiges, unter dem Druck p und bei der Temperatur T befindliches Gemisch, so müssen, damit $Q_p = 0$ ist, die isolierten Komponenten in demjenigen stabilen Zustand, der dem Drucke p und der Temperatur T entspricht, sich sämtlich in flüssiger Formart befinden. Ist das Gemisch fest, so müssen die stabilen reinen Komponenten ebenfalls fest sein.

Bezeichnet man mit C_p die thermische Kapazität bei konstantem Druck einer aus $n_1, n_2, \ldots$ Molen der Stoffe $A_1, A_2, \ldots$ bestehenden idealen, rein physikalischen Mischung, mit U und V innere Energie und Volumen der letzteren, so ist, wie die Thermodynamik lehrt,

$$C_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right)_p. \tag{24}$$

Bedeuten ferner, wie früher, $u_1, u_2 \ldots$ und $v_1, v_2, \ldots$ die molekularen inneren Energien und die Molekularvolumina der reinen Komponenten, so ist, im Falle eines idealen Systems, wie wir bewiesen haben,

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 + \cdots$$

und, wie man leicht nachweisen kann,

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots.$$

Führen wir diese Ausdrücke in (24) ein, so erhalten wir

$$C_p = n_1 \left(\frac{\partial(u_1 + p v_1)}{\partial T}\right)_p + n_2 \left(\frac{\partial(u_2 + p v_2)}{\partial T}\right)_p + \cdots$$

oder, wenn wir die Molekularwärmen der reinen Komponenten mit $(c_p)_1$, $(c_p)_2$, ... bezeichnen,

$$C_p = n_1 (c_p)_1 + n_2 (c_p)_2 + \cdots.$$

Bedeuten ferner $(s_p)_1$, $(s_p)_2$, ... die spezifischen Wärmen und m_1, m_2, ... die Molekulargewichte der reinen Komponenten, und beziehen wir C_p auf die Gewichtseinheit der Mischung, wodurch es in deren spezifische Wärme s_p übergeht, so bekommen wir, falls wir noch die Produkte $n_1 m_1$, $n_2 m_2$, ... durch M_1, M_2, ... ersetzen:

$$s_p = \frac{M_1}{M_1 + M_2 + \cdots} (s_p)_1 + \frac{M_2}{M_1 + M_2 + \cdots} (s_p)_2 + \cdots$$

Diese Formel gestattet somit, die spezifische Wärme eines idealen physikalischen Gemisches, dessen Mischungswärme Null ist, aus den spezifischen Wärmen der Komponenten rein additiv zu ermitteln.

Handelt es sich um ein ideales, rein physikalisches Gemisch, dessen Mischungswärme eine lineare homogene Funktion ersten Grades einiger oder aller Molzahlen der Komponenten ist:

$$Q_p = - n_1 w_1 - n_2 w_2 - \cdots$$

— diese Bedingung ist erfüllt, wenn einige oder alle isolierten Komponenten des idealen Gemisches unter dem Drucke p und bei der Temperatur T desselben und im gleichen Aggregatszustand metastabil sind —, so erhalten wir

$$U + pV = n_1 (u_1 + p v_1) + n_2 (u_2 + p v_2) + \cdots + n_1 w_1 + n_2 w_2 + \cdots$$

und somit

$$C_p = n_1 \left[(c_p)_1 + \frac{\partial w_1}{\partial T} \right] + n_2 \left[(c_p)_2 + \frac{\partial w_2}{\partial T} \right] + \cdots$$

oder

$$s_p = \frac{M_1}{M_1 + M_2 + \cdots} \left[(s_p)_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T} \right] + \frac{M_2}{M_1 + M_2 + \cdots} \left[(s_p)_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T} \right] + \cdots,$$

wobei sich die spezifischen Wärmen $(s_p)_1$, $(s_p)_2$, ... auf den stabilen Aggregatszustand der Komponenten beziehen und r_1, r_2, ... ihre spezifischen Umwandlungswärmen bezeichnen.

Haben wir es beispielsweise mit einem binären, aus einem festen (1) und einem flüssigen (2) Stoff bestehenden flüssigen Gemisch zu tun, so wird

$$s_p = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \left[(s_p)_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T} \right] + \frac{M_2}{M_1 + M_2} (s_p)_2.$$

In dieser Formel bedeutet r_1 die spezifische, metastabile Schmelzwärme, d. h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Gewichts-

einheit des festen stabilen Stoffes 1 vom Druck p und von der Temperatur T in den flüssigen, metastabilen Zustand unter demselben Druck und bei der gleichen Temperatur überzuführen, oder, was dasselbe ist, die Lösungswärme des festen im flüssigen Stoff. Andererseits ist $(s_p)_1$ die spezifische Wärme des festen Stoffes. Endlich stellt die Summe

$$(s_p)_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T}$$

die spezifische Wärme des unter dem Druck p und bei der Temperatur T in flüssigem, metastabilem Zustand befindlichen Stoffes 1.

Betrachten wir jetzt nichtideale, rein physikalische Mischungen. Der allgemeine Ausdruck für die Mischungswärme lautet, wenn wir der Einfachheit halber ein binäres Gemisch behandeln,

$$Q_p = -n_1 w_1 - n_2 w_2 + (n_1 + n_2)[a_2 c_2^2 + a_3 c_2^3 + \cdots]$$

und es wird

$$(M_1 + M_2) s_p = M_1 (s_p)_1 + M_2 (s_p)_2 + \frac{\partial Q_p}{\partial T}$$

oder

$$(M_1 + M_2) s_p = M_1 \left[(s_p)_1 + \frac{\partial r_1}{\partial T}\right] + M_2 \left[(s_p)_2 + \frac{\partial r_2}{\partial T}\right]$$
$$+ (n_1 + n_2)\left[c_2^2 \frac{\partial a_2}{\partial T} + c_2^3 \frac{\partial a_3}{\partial T} + \cdots\right],$$

worin jetzt r_1 die Lösungswärme des einen Stoffes (1) bei unendlicher Verdünnung im verflüssigten anderen Stoff und r_2 die metastabile Schmelzwärme dieses Stoffes (2) bezeichnen. Handelt es sich um stabile flüssige Stoffe, die eine flüssige Mischung liefern, oder um feste stabile Stoffe, die eine feste Lösung ergeben, so wird

$$r_1 = r_2 = 0.$$

Von idealen, physikalisch-chemischen Mischungen werden wir lediglich zwei einfachere Fälle betrachten. An erster Stelle den Fall zweier normaler Stoffe, die bei der Vermischung unter Bildung einer dritten Molekülgattung chemisch aufeinander reagieren und sodann den Fall einer aus einer anomalen und einer normalen Komponente bestehenden Mischung. Die Behandlung verwickelterer Systeme bietet im Prinzip keine Schwierigkeiten und mag hier der Weitschweifigkeit der Rechnungen wegen unterbleiben.

N_1 Mole eines normalen Stoffes A_1 vom Molekulargewicht m_1 mögen mit N_2 Molen eines anderen normalen Stoffes A_2 vom Molekulargewicht m_2 vermischt werden. Beide Stoffe sollen nach der ein-

fachen Gleichung

$$m_1 + m_2 \rightleftarrows m_{12}$$

aufeinander reagieren. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes seien im Gemisch n_1 Mole des Stoffes A_1, n_2 Mole des Stoffes A_2 und n_{12} Mole des Reaktionsproduktes A_{12} vorhanden. Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$N_1 = n_1 + n_{12},$$

$$N_2 = n_2 + n_{12},$$

$$\frac{n_{12}(n_1 + n_2 + n_{12})}{n_1 n_2} = K$$

und

$$U + pV = n_1(u_1 + pv_1) + n_2(u_2 + pv_2) + n_{12}(u_{12} + pv_{12})$$

Aus der letzten Gleichung folgt nun

$$\left.\begin{aligned} C_p = n_1(c_p)_1 + n_2(c_p)_2 + n_{12}(c_p)_{12} + (u_1 + pv_1)\left(\frac{\partial n_1}{\partial T}\right)_p \\ + (u_2 + pv_2)\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_p + (u_{12} + pv_{12})\left(\frac{\partial n_{12}}{\partial T}\right)_p . \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Andererseits ergeben sich aus den drei ersten die Relationen:

$$n_2 = \frac{1}{2}\left(N_2 - N_1 + \sqrt{\frac{4N_1N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}\right)$$

$$n_1 = \frac{1}{2}\left(N_1 - N_2 + \sqrt{\frac{4N_1N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}\right)$$

und

$$n_{12} = \frac{1}{2}\left(N_1 + N_2 - \sqrt{\frac{4N_1N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}\right).$$

Somit wird

$$\frac{\partial n_2}{\partial T} = \frac{\partial n_1}{\partial T} = -\frac{\partial n_{12}}{\partial T} = \frac{N_1 N_2 K r}{RT^2(K+1)^2\sqrt{\frac{4N_1N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}}.$$

Führt man dies in die Formel (25) ein, und berücksichtigt man, dass

$$(u_1 + pv_1) + (u_2 + pv_2) - (u_{12} + pv_{12}) = r$$

ist, so erhalten wir

$$C_p = n_1(c_p)_1 + n_2(c_p)_2 + n_{12}(c_p)_{12} + \frac{N_1 N_2 K r^2}{RT^2(K+1)^2\sqrt{\frac{4N_1N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}},$$

worin r die Reaktionswärme darstellt, die mit dem Übergang von je einem Mol der Stoffe A_1 und A_2 in ein Mol des Stoffes A_{12} verbunden ist. Diese Beziehung gestattet uns, da alle Grössen mit Ausnahme von $(c_p)_{12}$ experimentell bestimmbar sind, die Molekularwärme der Verbindung A_{12} rechnerisch zu ermitteln. Der Wert von r ist nämlich leicht zu finden, man braucht hierzu nur die Mischungswärme Q_c und die Molzahl n_{12} zu kennen, welch letztere Grösse aus Dampfdruckbestimmungen festgestellt werden kann.

Darf man

$$(c_p)_1 + (c_p)_2 = (c_p)_{12}$$

setzen, was wohl vielfach annähernd richtig sein dürfte, so kann man C_p aus experimentellen Daten berechnen:

$$C_p = N_1(c_p)_1 + N_2(c_p)_2 + \frac{N_1 N_2 K r^2}{RT^2(K+1)^2\sqrt{\frac{4N_1 N_2}{K+1} + (N_2 - N_1)^2}}.$$

Betrachten wir jetzt den Fall einer aus einer anomalen und einer normalen Flüssigkeit bestehenden idealen Mischung.

Setzen wir der Einfachheit halber voraus, dass die anomale Flüssigkeit lediglich aus einfachen und doppelten Molekülen zusammengesetzt ist, so gelten für die Mischung folgende Beziehungen:

$$N = n_1 + 2n_2 \tag{26}$$

$$\frac{n_2(n_n + n_2 + n_1)}{n_1^2} = K \tag{27}$$

und

$$U + pV = n_1(u_1 + pv_1) + n_2(u_2 + pv_2) + n_n(u_n + pv_n).$$

Aus der letzten Gleichung folgt in Verbindung mit der ersten

$$C_p = n_1(c_p)_1 + n_2(c_p)_2 + n_n(c_p)_n - \left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_p [2(u_1 + pv_1) - (u_2 + pv_2)]$$

oder

$$C_p = n_1(c_p)_1 + n_2(c_p)_2 + n_n(c_p)_n - r\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_p. \tag{28}$$

Aus (26) und (27) ergibt sich andererseits

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_p = \frac{Kr}{RT^2(4K+1)^2}\left[2n_n - \frac{4N^2K + 8NKn_n + N^2 + 2Nn_n + 2n_n^2}{\sqrt{4N^2K + 8NKn_n + (N + n_n)^2}}\right],$$

ein Ausdruck, den wir in die Gleichung (28) einzuführen haben, um C_p zu erhalten.

Handelt es sich schliesslich um die reine anomale Flüssigkeit, so erhalten wir aus der letzten Beziehung für $n_n = 0$:

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_p = -\frac{NrK}{RT^2}\cdot\sqrt{\frac{1}{(4K+1)^3}},$$

und es wird deren Molekularwärme

$$c_p = \frac{n_1}{N}(c_p)_1 + \frac{n_2}{N}(c_p)_2 + \frac{r^2}{RT^2}\sqrt{\frac{K^2}{(4K+1)^3}}$$

und deren spezifische Wärme

$$s_p = \frac{n_1}{Nm_1}(c_p)_1 + \frac{n_2}{Nm_1}(c_p)_2 + \frac{r^2}{m_1 RT^2}\sqrt{\frac{K^2}{(4K+1)^3}}$$

oder, wenn man

$$2(c_p)_1 = (c_p)_2$$

setzen darf,

$$s_p = (s_p)_1 + \frac{r^2}{m_1 RT^2}\sqrt{\frac{K^2}{(4K+1)^3}}.$$

Schon aus diesen Rechnungen geht hervor, dass die spezifischen Wärmen der physikalisch-chemischen Mischungen bereits in ziemlich einfachen Fällen recht komplizierte Funktionen der Parameter der jeweiligen Systeme sind. Wir werden daher, solange nicht brauchbare experimentelle Daten vorliegen, auf diesen Gegenstand nicht weiter eingehen.

Lissabon, Februar 1920.

Druckfehler-Berichtigung.

Im I. Teil, Band 94, S. 604 und 605 ist statt $\sigma' = 0$ zu lesen: $\frac{\partial \sigma}{\partial n_1'} = 0$.

Diffusionsgrösse und Ionenbeweglichkeit des Kobalt und Nickelions

von

Dr. Elisabeth Rona.

Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Universität Budapest.

(Eingegangen am 12. 2. 1920.)

Die Beweglichkeit einer grossen Anzahl von Ionen wurde von Hittorf und Kohlrausch aus den Überführungszahlen und äquivalenten Leitfähigkeiten bei grosser Verdünnung bestimmt. Für weitere Ionen vereinfacht sich die Methode dadurch, dass man ihre Leitfähigkeit in Verbindung mit Ionen von bekannter Beweglichkeit untersucht, auf unendliche Verdünnung extrapoliert und daraus ihre Beweglichkeit bestimmt. Diese Methode bietet viel Schwierigkeiten, die bei der angewandten Verdünnung durch die Eigenleitfähigkeit des Wassers und seine unvermeidlichen Verunreinigungen bedingt sind.

Später hat Heydweiller[1]) die Beweglichkeit einiger zweiwertiger Ionen folgendermassen bestimmt: Er hat die äquivalenten Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung aus den Leitfähigkeiten konzentrierter Lösungen (0·5 — 4·0 g Äquivalenten im Liter) extrapoliert, indem er als Ordinaten die äquivalente Leitfähigkeit, als Abszissen die lineare Konzentration benutzt hat.

Bei dieser Methode muss man aber, wegen der grossen Unsicherheit der Extrapolation der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung aus verhältnismässig konzentrierten Lösungen, mit einem gewissen prozentualen Fehler rechnen. Darum habe ich versucht, die Beweglichkeit aus den entsprechenden Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Da diese Grösse für die von mir angewandten Salze (*Co*, *Ni*) nicht bekannt ist, war ihre sorgfältige Ermittlung nötig.

Bestimmt wurden die Diffusionskonstanten von $CoCl_2$ und $Ni(NO_3)_2$ und zwar in wässeriger und saurer (Salz- und Salpetersaurer) Lösung.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 281 (1915).

Da die *Co*- und *Ni*-Salze ausserordentlich hygroskopisch sind, habe ich konzentrierte Lösungen durch ungefähres Abwägen des Salzes hergestellt und die wahre Konzentration durch elektrolytische Abscheidung des Kations bestimmt. Durch sorgfältiges Verdünnen dieser Lösung wurden dann die angewandten Lösungen hergestellt. Diesen habe ich immer etwas Glyzerin oder Harnstoff zugesetzt, um bei der Diffusion die Konvektion möglichst zu vermeiden.

Die Diffusionskonstante wurde nach der Methode von Graham und Stefan bestimmt; die Versuchseinrichtung war der früher von mir geschilderten analog[1]). Da bei den angewandten, sehr kleinen Konzentrationen die analytische Bestimmung des *Ni* und des *Co* nicht gut möglich ist, habe ich die Konzentration der einzelnen Schichten mittels des Flüssigkeitsinterferometers[2]) bestimmt. Mittels verschieden grosser Küvetten konnte ich Lösungen von 0·04—0·005 norm. noch gut untersuchen.

In folgendem gebe ich die Versuchsergebnisse, die alle Mittel aus mindestens drei Versuchen sind, an.

$CoCl_2$ wässerige Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·0127 norm.	0·669
0·0063 „	0·595
0·00606 „	0·606

$CoCl_2$ 0·1 norm. salzsaure Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·1 norm.	0·634
0·0253 norm.	1·027

$CoCl_2$ 0·01 norm. salzsaure Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·01	0·882
0·0081	0·642
0·0070	0·538
0·0060	0·538

$Ni(NO_3)_2$ wässerige Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·068 norm.	0·802
0·0226 „	0·711
0·0204 „	0·692
0·0068 „	0·577

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 213 (1917).
2) Physik. Zeitschr. **11**, 1047 (1910).

$Ni(NO_3)_2$ 0·1 norm. salpetersaure Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·0413 norm.	0·646
0·0206 „	0·709

$Ni(NO_3)_2$ 0·01 norm. salpetersaure Lösung.

Konzentration	D 18° C.
0·0108 norm.	0·719
0·0073 „	0·546
0·0062 „	0·534

Die Diffusionskonstante wurde nach der Gleichung $D = \frac{h^2}{4TK}$ berechnet.

h bedeutet die Schichthöhe in cm,
T die Diffusionszeit in Tagen,
K die Funktion der Schichtkonzentrationsverhältnisse, deren Wert von der von Kawalki[1]) modifizierten Stefanschen Tabelle geliefert wird.
D wurde stets auf 18° C. umgerechnet, als Temperaturkoeffizienten wurde[2]) 2·6% angenommen.

Aus den Versuchsdaten der wässerigen Lösung ist ersichtlich, dass die Diffusionskonstante mit zunehmender Verdünnung abnimmt. In konzentrierten Lösungen haben wir die Diffusion der $CoCl_2$- und $Ni(NO_3)_2$-Salze, die, je mehr die Verdünnung zunimmt, desto mehr in ihre Ionen zerfallen müssen. Dementsprechend nähern sich auch die Diffusionskonstanten der sehr verdünnten Lösungen einem Grenzwerte, d. h. dem Wert des zweiwertigen Ions, welcher die Hälfte von dem des einwertigen Ions beträgt. In den Lösungen mit Anionüberschuss (Salz- oder Salpetersäure) fällt die verzögernde Wirkung des Anions weg, so dass die Diffusionsgeschwindigkeit einzig von der Beweglichkeit des Kations abhängt[3]). Die Diffusionskonstanten der 0·1 norm. salz- und salpetersauren Lösungen nehmen mit zunehmender Verdünnung zu, anstatt dem Grenzwerte der zweiwertigen Ionen zuzustreben. Die Unterschiede der Diffusionskonstanten bei den zwei verschiedenen Konzentrationen sind viel zu gross, um sie mit einer zurückgedrängten Dissoziation erklären zu können. Man muss vielmehr die Existenz komplexer Ionen in diesen Lösungen annehmen. Donnan und Bas-

[1]) Wied. Ann. 52, 185 (1894).
[2]) Nernst, Theoret. Chemie.
[3]) Abegg und Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 545 (1895).

sett[1]) haben tatsächlich komplexe *Co*-Salze nachgewiesen; sie haben gezeigt, dass, desto mehr komplexe Ionen entstehen, je mehr Salzsäure oder ein Chlorid, dessen Kation basischer als *Co* ist, dem $CoCl_2$ zugesetzt wird. Sie haben die Existenz der komplexen Anionen $CoCl_4^{--}$ und $CoCl_3^-$ nachgewiesen.

Wenn also die Konzentration des $CoCl_2$ bei gleichbleibender Salzsäurekonzentration abnimmt, so müssen sich mehr Komplexionen bilden. Da die Diffusionskonstante zunimmt, müssen wir annehmen, dass sich die einwertigen komplexen Ionen vermehren.

Die Ionenbeweglichkeit wurde stets aus den Diffusionskonstanten der verdünntesten Lösungen bestimmt, doch beansprucht sie auch keine grössere Genauigkeit als einige Prozente, da es mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, die Diffusionskonstante sehr verdünnter Lösungen zu bestimmen.

Die Beweglichkeit wurde nach der Gleichung

$$u = \frac{Dv}{0.0224v - D} \quad (1)$$ [2])

in wässerigen Lösungen und

$$u = \frac{2D}{0.0224} \quad (2)$$ [3])

in Lösungen mit Anionüberschuss bestimmt, v bedeutet die entsprechende Anionbeweglichkeit, die nach der Formel (1) berechneten Werte betragen für *Co* 46·0, für *Ni* 44·2, nach der Formel (2) für *Co* 48·0, für *Ni* 47·70.

Auch Feiler[4]) hat die Beweglichkeit der *Co*- und *Ni*-Ionen bestimmt, und zwar auf direktem Wege mittels einer Methode von G. v. Hevesy.

Wenn man die bisher erwähnten Versuchsergebnisse mit den Bestimmungen von Heydweiller und Feiler vergleicht, so ist ersichtlich, dass sie ungefähr das Mittel von diesen beiden vorstellen.

	Heydweiller	Feiler	Verfasser
Ni	44·2	50·4	48·0
Co	43·0	51·0	47·7[5])

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 939 (1902).
[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 616 (1888).
[3]) Hevesy, Physik. Zeitschr. 14, 49 (1913).
[4]) Diss. Budapest 1916.
[5]) Nach der Formel (2) aus den 0·01 salz- und salpetersauren Lösungen berechnet.

Über quantitative kinetische Analyse bei bimolekularen Reaktionen.

Von

L. Smith.

(Mit 7 Kurven im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 20.)

1. Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass Geschwindigkeitskoeffizienten oft im hohen Grade konstitutive Eigenschaften sind; so ist z. B. die Natur von Säure und Alkohol sowohl für die Esterifizierungsgeschwindigkeit als auch für die Hydrolysegeschwindigkeit von Estern von ausschlaggebender Bedeutung. Umgekehrt sollte dann auch ein solcher Koeffizient als Kennzeichen einer Verbindung dienen können, oder vielleicht sogar reaktionskinetische Bestimmungen mit Mischungen zu Bestimmung — qualitativ oder quantitativ — von in der Mischung vorliegenden Substanzen verwendbar sein. Es liegt dann die Frage vor: Kann ein solches Verfahren von praktischem Interesse sein, und ist es möglich, dasselbe mit einer Schärfe durchzuführen, die dasselbe berechtigt machen kann?

In einigen in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilungen[1]) habe ich gezeigt, dass bei Chlorhydrinen der bimolekulare Zersetzungskoeffizient (alkalische Lösung) für strukturisomere Chlorhydrine sehr verschieden ist. Von diesem Umstande wurde auch Gebrauch gemacht um zu beurteilen, inwieweit bei der Bildung von Chlorhydrinen nach verschiedenen Reaktionen reine Verbindungen oder Isomerengemische entstehen, was früher nicht mit Sicherheit beantwortet werden konnte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 717 (1918) und **93**, 59 (1918) sowie einige, die unter Drucklegung sind.

Ich habe dieser Arbeitsweise den Namen „kinetische Analyse“ gegeben. Man kann kaum bezweifeln, dass Analysemethoden dieser Art sich von weitgehender Verwendbarkeit in manchen Gebieten zeigen sollen, wobei eventuell sowohl monomolekulare als bimolekulare Reaktionen Dienst machen können[1]. Unter welchen Bedingungen können solche Methoden quantitativ gestaltet werden?

Hier soll derjenige Fall — die bimolekulare Analyse —, welcher Schwierigkeiten bietet, behandelt werden, indem teils die nötigen Gleichungen hergeleitet, teils praktische Näherungsformeln aufgestellt und geprüft werden.

Dass unter gewissen Bedingungen die Möglichkeit vorliegt, die bimolekulare Analyse in die rechnerisch einfachere monomolekulare zu verwandeln durch Anwendung grossen Überschusses von der einen Komponente (z. B. Alkali bei der Verseifung), mag hier nur angedeutet werden. Hier liegt keine Anleitung vor, näher auf dieses Thema einzugehen; die Bemerkung zu Kap. 4, Abt. c mag genügen.

Soll ein vorliegendes Gemisch z. B. durch Zersetzung in alkalischer Lösung geprüft werden, müssen folgende Daten bekannt sein: Die Totalkonzentrationen des Alkalis und des zu untersuchenden Gemisches, die Totalzersetzungsgeschwindigkeit und die beiden Zersetzungsgeschwindigkeiten der Komponenten des Gemisches (k_1 und k_2) (in einigen Fällen ist die Kenntnis des einen von diesen Koeffizienten genügend, wovon weiter unten).

Als eine Voraussetzung kommt dann dazu, dass k_1 und k_2 einander nicht zu nahe liegen, in welchem Falle nämlich die experimentellen Fehler in der Bestimmung der Zersetzung des Gemisches allzu grossen Einfluss ausüben.

A. Graphische Methode.

Können die beiden Komponenten in reinem Zustande erhalten werden, kann die Zusammensetzung sicher rein empirisch ermittelt werden, indem man Gemische bekannter Zusammensetzung darstellt und deren Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt. Dann wird der Zusammenhang zwischen Gehalt und Zersetzungsgeschwindigkeit (bei einem bestimmten Zersetzungsgrade, z. B. 50 %) graphisch dargestellt. Die resultierende Kurve gibt für ein Gemisch mit unbekannter Zusammensetzung nach Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit grosser Sicherheit den prozentischen Gehalt.

[1] Man erinnere sich nur, dass bei alkalischer Verseifung die Natur des Alkohols, bei saurer Verseifung die Natur der Säure ausschlaggebend ist.

Diese Methode ist bei Glyzerinmonochlorhydrinen mit gutem Resultate geprüft worden. Sie fordert indessen Aufopferung von viel Zeit und Material und ist am meisten zweckmässig, wenn eine ganze Reihe kinetischer Analysen zu machen sind. In der Regel ist ein Rechenverfahren vorzuziehen.

B. Rechenverfahren.

Solche sind dann immer notwendig, wenn die Komponenten (oder hinreichende Mengen derselben) nicht zugänglich sind (schwer darstellbar, noch nicht in reinem Zustande isoliert usw.), aber trotzdem die einzelnen Koeffizienten sich ermitteln lassen. Als ein Beispiel dieser Art, welches bei Chlorhydrinen oft vorzukommen scheint, mag erwähnt werden, dass hier die α-Isomeren oft leicht dargestellt werden, die β-Isomeren im Gegenteil sehr schwer zugänglich sind. Da indessen die erstgenannten eine sehr viel grössere Zersetzungsgeschwindigkeit haben, lässt sich der niedrigste Koeffizient aus Zersetzungen von Gemischen der beiden Isomeren nicht selten ziemlich genau schätzen durch Bestimmungen am Ende der Reaktion, wo vorwiegend die beständigere Isomere die Geschwindigkeit bestimmt.

Früher versuchte ich die Berechnung des prozentischen Gehalts durchzuführen mit Hilfe der Zersetzungsgeschwindigkeit des Gemisches bei Zeit $t = 0$. Diese Geschwindigkeit musste extrapoliert werden. Da die Totalgeschwindigkeit sich immer additiv aus den Einzelgeschwindigkeiten zusammensetzt, muss bei $t = 0$ aus der Totalgeschwindigkeit die Initialkonzentrationen der beiden Komponenten berechnet werden können[1]). Wegen des Extrapolierens ist die Methode in der Regel ungenau[2]), und muss als ein Notausweg bezeichnet werden.

[1]) Über die Anwendung der Methode siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 84 (1918).

[2]) Eine Neuberechnung der in dieser Weise gewonnenen Prozentgehalte für Glyzerinmonochlorhydrine mittels der graphischen Methode zeigte eine unerwartet grosse Übereinstimmung:

Ber. durch Extrapolieren.	Ber. durch graph. Methode.
Handelsglyzerin 25 %	25 % β-Verbindung
Aus Allylalkohol 30 „	28 „
„ Glyzid . . 10 „	10 „

Die Genauigkeit der graph. Methode ist etwa 1—2 %. Die durch Extrapolieren gewonnenen Prozentgehalte waren nur auf fünf angegeben; die Übereinstimmung ist somit zum Teil zufällig. Die Verwendbarkeit in diesem Falle beruht darauf, dass die

Bessere Resultate gab das hier beschriebene Rechenverfahren.

Schliesslich wird unten die Möglichkeit diskutiert, eine Bestimmung der Konzentrationen der Komponenten machen zu können, wenn nur ein Einzelkoeffizient neben der Totalgeschwindigkeit bekannt ist.

2. Herleitung der Formeln[1].

Bezeichnungen:

Totalkonzentration im Beginn der zu untersuchenden Substanzen $= C$. Einzelkonzentrationen: des Komponenten I $= A$ (z. B. α-Isomere); des Komponenten II (β-Isomere) $= B$.

Bei Zeit t zerstörte Totalmenge $= x$, für die Komponenten ξ und η (g-äquiv.).

Konzentration des Alkalis im Beginn $= D$.

Bimolekulare Zersetzungsgeschwindigkeiten der Komponenten: k_1 und k_2, wobei $k_1 > k_2$.

Von diesen Grössen sind nur C, D, x, k_1 und k_2 bekannt, die übrigen (A, B, ξ und η) unbekannt. Da aber $C = A + B$ und $x = \xi + \eta$, können wir im folgenden mit nur zwei Unbekannten (z. B. A und ξ) rechnen.

Als Ausdruck der Einzelgeschwindigkeiten erhält man:

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(D - (\xi + \eta))(A - \xi), \tag{1}$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_2(D - (\xi + \eta))(B - \eta). \tag{2}$$

Durch Dividieren resultiert:

$$\frac{1}{k_1} \cdot \frac{d\xi}{A - \xi} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{d\eta}{B - \eta},$$

welches durch Integration in folgende Gleichung übergeht

$$-\frac{1}{k_1} \ln(A - \xi) = -\frac{1}{k_2} \ln(B - \eta) + \text{integr.-konst.} \tag{3}$$

Komponente mit der grösseren Geschwindigkeit zu vorwiegendem Betrage im Gemisch vorkommt.

In derselben Weise war für ein aus Allylchlorid und Hypochlorit dargestelltes Dichlorhydringemisch das Prozent α-β-Verbindung zu 70% geschätzt (durch Extrapolieren), während in den Tabellen 15 unten 66—67% nach verschiedenen Methoden in bester Übereinstimmung berechnet sind.

[1]) In Kap. 4b sind einige Spezialformeln entwickelt für den Fall, dass k_1 sehr viel grösser als k_2 ist.

für $\xi = \eta = 0$ wird dann:

$$\text{integr.-konst.} = \frac{k_1 \ln B - k_2 \ln A}{k_1 k_2}.$$

Durch Einsetzen in (3) und Umformen:

$$k_2 \ln \frac{A - \xi}{A} = k_1 \ln \frac{B - \eta}{B}. \tag{4}$$

oder

$$\left(1 - \frac{\xi}{A}\right)^{\frac{k_2}{k_1}} = \left(1 - \frac{\eta}{B}\right), \quad (k_1 > k_2). \tag{4b}$$

Aus (4b) lässt sich nun zwar ξ auslösen, aber die durch Einsetzung in z. B. (1) resultierende Gleichung lässt sich in ihrer allgemeinen Form nicht integrieren, wohl vielleicht für Spezialfälle, auf welche ich keine Anleitung einzugehen habe[1]).

Ich verfuhr daher folgendermassen. Für jeden Augenblick gilt, dass die in diesem zersetzte Menge gleich der Summe von den gleichzeitig verschwundenen Mengen der Komponenten ist; somit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\xi}{dt} + \frac{d\eta}{dt}. \tag{5}$$

Man hat aber, da die Geschwindigkeit der Totalzersetzung in einem gewissen Augenblicke einer Konstante (K) proportional gesetzt werden kann:

$$\frac{dx}{dt} = K(D - x)(C - x). \tag{6}$$

Dieser Ausdruck für $\frac{dx}{dt}$ wird schliesslich, neben (1) und (2), in (5) eingesetzt, woraus dann die (übrigens selbstverständliche) Gleichung hervorkommt

$$K(C - x) = k_1(A - \xi) + k_2(B - \eta) \tag{7}$$

bei kleinen k_2-Werten vereinfacht:

$$K(C - x) = k_1(A - x) + k_2 B. \tag{7b}$$

Gleichung (6) darf indessen, scheint es, nicht integriert werden, weil K keine Konstante ist, wenn man nämlich nicht eine hinreichend kurze Zeit berücksichtigte, während welcher die Veränderungen in K vernachlässigt werden könnten. So enge Grenzen sind jedoch wegen der Versuchsungenauigkeit nicht möglich, aber man fragt sich: dürfte

---

[1]) Um so viel mehr als die erhaltenen Gleichungen [aus (1) oder (2)] sich höchst selten in bezug auf ξ auflösen lassen.

man nicht hoffen, wenn man zwischen zwei Grenzen (t_1 und t_2) integriert, die nicht zu weit verschieden sind, einen K-Wert zu erhalten, der mit ziemlich grosser Genauigkeit dem richtigen K-Wert bei der Zeit $\frac{t_1 + t_2}{2}$ entspricht? Unten wird experimentell gezeigt, dass in dieser Weise, auch bei Integration über ein verhältnismässig grosses Intervall, ein brauchbarer Mittelwert zwischen t_1 und t_2 erzielt wird, und zwar ist die Genauigkeit der Integrationsmethode oft grösser als diejenige des Experiments.

Bemerkung: Eine andere Möglichkeit für die Berechnung von K wäre Differentiation:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = K_d (C - x_m)^2,$$

wenn x_m der Wert von x bei $\frac{t_1 + t_2}{2}$ ist (auf der empirisch gefundenen Kurve, welche x und t verbindet). Man erhält:

$$K_D = \frac{x_2 - x_1}{(t_2 - t_1)(C - x_m)^2},$$

während

$$K = \frac{x_2 - x_1}{(t_2 - t_1)(C - x_1)(C - x_2)}.$$

Nun lässt sich leicht zeigen, dass für die Kurve

$$K = \frac{x - x_1}{(t - t_1)(C - x_1)(C - x)}.$$

(x unabhängiges Variabel) der Wert von $(C - x_m)^2$ immer kleiner ist als $(C - x_1)(C - x_2)$, warum Differentiation längs einer solchen Kurve höhere Resultate gibt. Da nun die wirkliche $x - t$-Kurve $\left(x = \int(\xi, \eta)\right)$ zwischen x_1 und x_2 eine höhere Lage als die eben genannte hat, muss hierdurch umsomehr K_d grösser als K sein. Differentiation zeigt sich auch entschieden unvorteilhafter als Integration. Die K-Werte haben auch bei weiten Grenzen Tendenz zu gross zu werden, und mag die Ursache hierzu dahinstehen.

Eine zweite Integrationsmöglichkeit[1]) liegt auch vor, indem man von einem gewissen Punkte ausgehend die Grenzen symmetrisch in bezug auf x, nicht im bezug auf t wählte. Die Resultate fallen dann, wie man denken kann, etwas niedriger aus; sie zeigen sich bemerkenswert konstant auch bei weit entfernten Grenzen. Die Verschiedenheit der beiden Integrationsmethoden ist sehr klein, wächst indessen bei grösseren x-Werten, wo sie leicht zu mehreren Prozenten aufgehen kann. Ich habe es unnötig angesehen eine Durchrechnung auch nach dieser Methode vorzunehmen, da die erstgenannte sehr gute Übereinstimmung gibt. Ein Fall ist durchgerechnet nach beiden: siehe Tabelle 13b.

---

[1]) Auf die Möglichkeit, graphisch zu integrieren habe ich keine Rücksicht genommen, da es hier galt, ein möglichst praktisches Verfahren auszuwählen.

K, der bimolekulare Zersetzungskoeffizient des Gemisches in einem gewissen Augenblicke, ist somit als eine bekannte Grösse anzusehen. Wenn man dieselbe experimentell für die Zeit t bestimmen will, macht man entweder Versuche bei den Zeiten $t + \Delta$ und $t - \Delta$, oder, was besser ist, man repräsentiert graphisch den Zusammenhang zwischen x und t durch eine Kurve, auf welcher dann zusammengehörende Werte von x und t herausgenommen werden. Die experimentellen x-Werte werden ja dann gleichzeitig einer graphischen Ausgleichung unterzogen. (Diese Ausgleichung lässt sich jedoch ungleich schärfer in anderer Weise vornehmen [siehe unten]).

Die Gleichungen (4b) und (7) können umgekehrt auch dazu dienen, wenn k_1 und k_2, A und B neben x bekannt sind, ξ und η zu berechnen — und zwar mit beliebiger Genauigkeit durch approximierte Berechnungen. Daneben auch K, welches jedoch im allgemeinen keinen praktischen Wert hat; ich verweise nur auf dieses Verfahren, weil ich unten für rechnerischen Zweck dasselbe in einer Reihe von Fällen benutzt habe.

In der Praxis kommt es meistens vor, dass ein Gemisch von zwei Substanzen vorliegt, von welchen die relativen Mengen bestimmt werden sollen; A und ξ sind unbekannt. Mit Hilfe von (7) könnte dann zwar ξ in A ausgedrückt werden, wonach durch Einsetzen in (4b) A durch approximierte Berechnung berechenbar wäre. Ein solches Verfahren ist indessen sehr mühsam, im besonderen wenn kein Näherungswert von A bekannt ist. Einen solchen kann man leicht erhalten durch Reihenentwicklung von (4b). Erstens unmittelbar:

$$1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\xi}{A} + \frac{1}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) \cdot \frac{\xi^2}{A^2} - \cdots = 1 - \frac{\eta}{B} \cdot$$

Durch Vernachlässigung kommt man zu:

$$k_1 A \eta = k_2 B \xi. \tag{8}$$

Nach dieser Gleichung sollen die von den Substanzen zersetzten Mengen sich wie die Produkte von Anfangskonzentration und Zersetzungsgeschwindigkeit verhalten, was ja bei $t = 0$ immer richtig ist. Die Bedingungen für die Verwendbarkeit des Ausdruckes sind somit vor allem, dass die Berechnungen im Beginn der Zersetzung ausgeführt werden. Die Gültigkeit ist auch vom Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ abhängig.

Einen genaueren Ausdruck für approximierte Berechnung gibt die

logarithmische Form (4) durch Benutzung folgender Reihenentwicklung:

$$ln\, a = 2\left[\frac{1}{1}\left(\frac{a-1}{a+1}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{a-1}{a+1}\right)^3+\cdots\right].$$

Setzt man also $a = 1 - \frac{\xi}{A}$ oder $1 - \frac{\eta}{B}$, so resultiert nach Vernachlässigung:

$$k_1\eta(2A-\xi) = k_2\xi(2B-\eta). \qquad (9)$$

Wie unten gezeigt wird, ist der Gültigkeitsbereich der Gleichung (9) sehr weitgehend[1][2].

3. Rechnerische Prüfung von Gleichungen (8) und (9).

Zu einer Vorstellung von der Brauchbarkeit der beiden Gleichungen (8) und (9) gelangte ich rechnerisch auf folgendem Wege.

Die Brauchbarkeit ist erstens von den relativen Werten von k_1 und k_2 abhängig. Da ich die empirische Integrationsmethode durch Versuche geprüft habe, in welchen die Verhältnisse $\frac{k_1}{k_2}$ etwa 100, 10 und 2 war, wurden auch bei der rechnerischen Prüfung die Verhältnisse 10 und 2 gewählt, aber nicht 100, weil hier die Lösung des Problems sich viel einfacher gestaltet unter Zuhilfenahme von (7b), welche Gleichung nur A als unbekannt enthält [(8) und (9) sind überflüssig]. Bei noch niedrigerem Werte dieses Verhältnisses (also kleiner als 2) wird die Möglichkeit K mit genügender experimenteller Sicherheit zu bestimmen sehr herabgesetzt, indem bedeutende Variationen im Prozentgehalte des Gemisches nur so kleine Abweichungen in K hervorbringen, dass kinetische Analyse nicht mehr möglich wird.

Für jedes Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ wurden verschiedene Mischungsverhältnisse für die Komponenten (A und B) gewählt: von $A = 20\%$ bis 80%

---

[1] Durch Einsetzen von $B = C - A$ und $\eta = x - \xi$ in (7), (8) und (9) erhält man
aus (7): (7c) $A(k_1-k_2)-(C-x)(K-k_2) = \xi(k_1-k_2)$
" (8): (8b) $k_1Ax = \xi(A(k_1-k_2)+k_2C)$
" (9): (9b) $\xi^2(k_1-k_2)-\xi((k_1-k_2)(x+2A)+2k_2C)+2Ak_1x = 0.$

[2] Um zu einer Lösung des Problems unter Vermeiden der hier benutzten empirischen Integrationsmethode zu kommen, könnte man möglicherweise den Ausweg denken, dass z. B. durch (8) η in ξ ausgedrückt wurde und dann in (1) eingesetzt [analog mit (2)]. Die durch Integration von (1) und (2) erhaltenen Gleichungen werden indessen logarithmisch und nicht lösbar, auch wenn sie überhaupt gültig wären.

des Totalgemisches und für jede Mischung wiederum in einer Serie von $x = \frac{C}{5}$ bis $x = \frac{4C}{5}$ die exakten Werte von K durch approximierte Berechnungen (siehe oben) aus (4b) und (7) berechnet. Aus den exakten K-Werten[1]) wurden dann mit Hilfe von (7) und (8) (der Wert A_I) oder (7) und (9) (der Wert A_{II}) zurückberechnet[2]). F_I und F_{II} bedeuten die prozentischen Abweichungen zwischen A einerseits und A_I bzw. A_{II} andererseits. A, B und x in Grammäquivalenten.

Tabelle 1 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 10. \quad A = 0{\cdot}008. \quad B = 0{\cdot}002.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·002	7·81	0·00801	0·00800	0·1	0·0
0·004	7·19	0·00803	0·00800	0·4	0·0
0·006	6·04	0·00810	0·00803	1·2	0·4
0·008	3·20	—	0·00819	—	2·4

Tabelle 2 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 10. \quad A = 0{\cdot}006. \quad B = 0{\cdot}004.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·002	5·66	0·00602	0·00600	0·3	0·0
0·004	4·54	0·00612	0·00603	2·0	0·5
0·006	2·69	0·00644	0·00620	7·3	3·3
0·007	1·54	—	0·00659	—	9·8

Tabelle 3 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 10. \quad A = 0{\cdot}004. \quad B = 0{\cdot}006.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·002	3·608	0·00406	0·00401	1·5	0·2
0·004	2·282	0·00440	0·00413	10·0	3·2
0·005	1·590	—	0·00444	—	10·1

Tabelle 4 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 10. \quad A = 0{\cdot}002. \quad B = 0{\cdot}008.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·001	2·324	0·00204	0·00200	2·0	0·0
0·002	1·843	0·00223	0·00204	11·5	2·0

[1]) Entsprechend einer idealen Serie ohne experimentellen Fehler.

[2]) In der Praxis verschafft man sich am besten zuerst einen angenäherten Wert aus den Gleichungen (7), (8) oder (9).

Es geht hervor: hält man einen Fehler von 2% für zulässig, ist Gleichung (9) brauchbar bis zu etwa $x = \frac{3A}{5}$. Gleichung (8) ist viel weniger genau, gilt aber, wenn A mindestens 60% der Totalmenge ist, bis $x = \frac{2A}{3}$.

In folgenden Tabellen ist das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2} = 2$ benutzt.

Tabelle 5 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 2.$ $A = 0{\cdot}008.$ $B = 0{\cdot}002.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·004	1·750	0·00807	0·00801	0·9	0·1
0·006	1·7035	0·00823	0·00806	2·9	0·7
0·008	1·609	—	0·00829	—	3·6

Tabelle 6 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 2.$ $A = 0{\cdot}005.$ $B = 0{\cdot}005.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·002	1·462	0·00504	0·00500	0·8	0·0
0·004	1·413	0·00522	0·00503	4·4	0·6
0·005	1·382	0·00543	0·00509	8·6	1·8

Tabelle 7 (Berechnet).

$\frac{k_1}{k_2} = 2.$ $A = 0{\cdot}002.$ $B = 0{\cdot}008.$

x	K	A_I	A_{II}	F_I	F_{II}
0·001	1·186	0·00201	0·00200	0·5	0·0
0·002	1·172	0·00206	0·00201	3·0	0·5
0·004	1·139	0·00236	0·00206	18	3·0

Die Gleichungen gelten hier noch besser. Die Anwendung derselben stellt indessen auch grosse Forderungen an die experimentelle Genauigkeit, wie schon bemerkt und wie aus den verhältnismässig geringen Variationen in den K-Werten zum Vorschein kommt.

Zum Vorstehenden ist nun aber zu bemerken. In den Fällen, wo die kinetische Analyse sich gut durchführen lässt, also wenn k_1 verhältnismässig gross im Vergleich zu k_2 ist, wird auch die experimentelle Bestimmung von K am besten in dem Gebiete vorgenommen, wo x kleiner als A ist. Man kann daher sagen, dass

die Messungen immer hinreichend genau mit Gleichung (9), und grösstenteils auch mit Gleichung (8) berechnet werden können.

4. Experimentelle Prüfung.

Als Material für die Prüfung dienten teils einige Versuche mit Glyzerinmonochlorhydrinen, welche für die in der Einleitung erwähnte graphische Analysemethode gemacht worden waren, teils auch einige besonders für diesen Zweck gemachten Serien mit sowohl Glyzerindichlorhydrinen als einigen aliphatischen einfachen Estern. Das Material ist deswegen etwas heterogen, da bei dem erstgenannten Teil (Monochlorhydrine) die Versuche in jeder Serie teils nicht für die Rechnungen am zweckmässigsten verteilt sind, teils zu wenige sind. In derselben Weise verhält es sich mit den hier durchführten Rechnungen, ein Teil derselben sind weniger sorgfältig bearbeitet als die übrigen, bei welchen die Versuchsfehler durch eine Vorbehandlung ausgeglichen worden sind. Ich habe aber absichtlich diese Heterogenität bestehen bleiben lassen, weil dadurch am besten gezeigt wird, dass man weder überaus zahlreiche Versuche noch überaus genaue mathematische Vorbehandlung der Messungen bedarf, um völlig brauchbare Resultate zu erhalten.

Eine wichtige Voraussetzung für die Zulässigkeit aller hier vorgeführten Betrachtungen ist ja, dass k_1 und k_2 sich scharf berechnen lassen, mit andern Worten wirklich Konstanten sind, die im Laufe der Reaktion keine nennenswerte Abnahme zeigen. Dies ist nicht der Fall hier. Bei den Chlorhydrinen aber ist die Abnahme im untersuchten Gebiet so klein, dass ihre Einwirkung nicht — oder kaum — zum Vorschein kommt; bei den Estern war auch die Abnahme nicht besonders gross, aber bei den Rechnungen musste auf dieselbe Rücksicht genommen werden.

Auch dieser Umstand spricht dafür, dass eine sehr genaue mathematische Behandlung hier nicht die Mühe lohnt. In Betracht der erwähnten Tatsachen war ich sogar erstaunt über die erhaltene, durchgehend sehr gute Übereinstimmung.

Die Kurven [für den Zusammenhang zwischen x[1]) und t, c (über die Bedeutung siehe Erklärung zu den Tabellen) und x oder K und x [siehe unten]) wurden in Millimeterpapier eingezeichnet, nötigenfalls in zwei Massstäben, einer für die Zeit in der Nähe von $t=0$, einer für die spätere Zersetzung. Der Massstab wurde so gross gewählt,

[1]) Statt x auch ccm verbr. Baryt.

dass die dritte Ziffer in x (bzw. Hundertstel ccm) sich noch schätzen liess. Der Wert von Δ (siehe oben: halbe Zeitdifferenz bei Integration) wurde im Beginn meistens zu etwa einer Sekunde, später zu zwei oder mehreren gesetzt. Als Beispiel habe ich für Tabelle 10c sowohl $x-t$-Kurve als $c-x$- und $K-x$-Kurve aufgezeichnet, daneben auch die vollständige Integrationstabelle. Kleine Abweichungen beim Ziehen der Kurven zufolge subjektiver Schätzungen sind, da die Zahl der Versuche gering ist, wohl möglich, aber deswegen können keine Einwände gegen der Zuverlässigkeit der Methode erhoben werden.

Die Versuche wurden mit Baryt bei 25·0° vorgenommen und bei äquivalenten Mengen, wenn nicht anders erwähnt wird. Von den Bezeichnungen sind die meisten schon erwähnt: V = Totalvolumen in ccm der Versuchslösung; c = der nach der Formel $c = \frac{1}{t}\,\frac{x}{C(C-x)}$ ermittelte bimolekulare Geschwindigkeitskoeffizient (hier nur als eine empirische Hilfsgrösse zu betrachten). Unter % sind die Werte $\frac{x}{C}\cdot 100$ angegeben.

Die Tabellen 8, 9, 10 und 11 sind früher publiziert worden[1]), soweit es die rein empirischen Daten betrifft. Die b- und c-Tabellen (usw.) sind graphisch berechnet aus den Originaltabellen mit denselben Nummern und zwar so, wenn nichts besonderes bemerkt wird, dass die x- und t-Werte (aus der Originaltabelle) direkt [ohne graphische Ausgleichung[2])] in das Papier eingezeichnet wurden und dann die Kurve gezogen wurde. Die Versuchsfehler sind in der Regel nicht so gross, dass nicht die Originalwerte alle auf eine $x-t$-Kurve gelegt werden können.

a) Versuche mit Glyzerinmonochlorhydrinen.

Die Prozentgehalte der β-Verbindung sind: 10·1% in Tabelle 8, 18·2% in Tabelle 9, 27·2% in Tabelle 10 und 61·4% in Tabelle 12. Die Gemische wurden durch Einwägung der reinen Komponenten dargestellt. In Tabelle 11 wurde dagegen ein Gemisch von im voraus unbekannter Zusammensetzung benutzt (44% Gehalt berechnet, siehe unten). Die Werte der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten sind 11·0 und 0·8 (k_1 und k_2)[3]).

---

1) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie: „Das β-Monochlorhydrin des Glyzerins".
2) Graphische Ausgleichung in Tabelle 10, 11 und 12.
3) Möglicherweise ist dieser Wert für k_1 um etwa ½% zu niedrig.

Tabelle 8.

$C = 0.01443$. $V = 69.42$ ccm.

t	x	%	K	A_I
2	0.00326	22.6	10.05	0.01337
4	0.00528	36.6	9.0	0.01258
7	0.00708	49.1	8.65	0.01266
12	0.00889	61.7	—	—

A_I wird im Mittel $= 0.0129$, während der nach der Einwägung berechnete Wert 0.01298 ist.

Tabelle 9.

$C = 0.01414$. $V = 69.20$.

t	x	%
2	0.00300	21.2
4	0.00481	34.0
10	0.00759	53.7
16	0.00899	63.6

Tabelle 9b.

$A = 0.01157$. $B = 0.00257$.

t	x	K	%	A_I
2	0.00300	8.81	21.2	0.01170
4	0.00481	8.18	34.0	0.01148
8	0.00688	7.38	48.6	0.01145
14	0.00860	6.88	60.8	0.01178
				Mittel = 0.0116

Wird in Tabelle 9b der letzte A-Wert mit Formel (9) ermittelt, so erhält man mit guter Übereinstimmung 0.01171. (Die nach (9) berechneten A-Werte weichen sehr wenig von A_I in Tabelle 8, 9 und 10 ab, sind daher nicht durchweg berechnet.)

In Tabelle 10 bedeutet $x_{korr.}$ graphisch ausgeglichene x-Werte, erhalten in der bei Tabelle 10d angegebenen Weise.

Tabelle 10.

$C = 0.01484$. $V = 69.72$.

t	x	%	c	$x_{korr.}$
2	0.00290	19.5	8.18	0.00297
4	0.00474	31.9	7.92	0.00472
9	0.00723	48.7	7.11	0.00720
17	0.00908	61.2	6.25	0.00912

Tabelle 10b.

$A = 0{\cdot}01081$. $B = 0{\cdot}00403$,

t	x	2Δ	K	%	A_{I}	A_{II}
2	0·00290	2	7·89	19·5	0·01113	—
3	0·00393	2	7·63	26·5	0·01114	—
4	0·00474	2	6·97	31·9	0·01072	—
6	0·00595	2	6·58	40·1	0·01083	—
9	0·00722	3·2	6·03	48·7	0·01094	0·01086
13	0·00836	4	5·40	56·3	0·01108	0·01097

Tabelle 10b ist aus der beigefügten Kurve I berechnet, 2Δ bedeutet den Zeitabstand zwischen den Integrationsgrenzen.

A wird im Mittel gleich 0·0109.

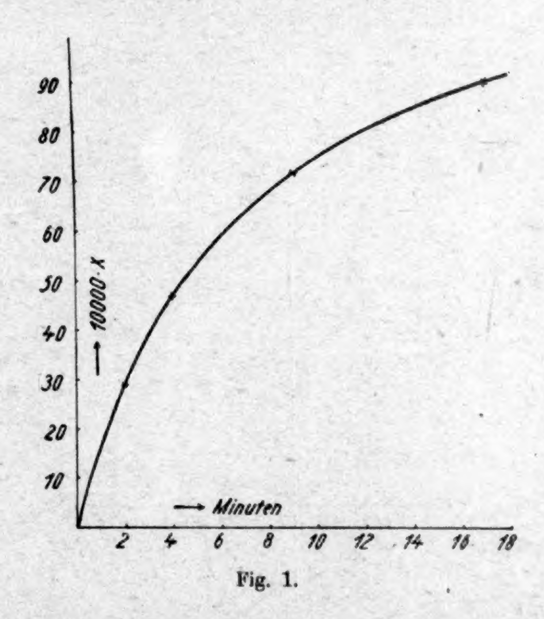


Fig. 1.

Eine Frage ist sogleich zu beantworten. In wie hohem Grade ist K von den für die Integration gewählten Grenzen abhängig? In weitem Umfange praktisch unabhängig, mit Geneigtheit bei allzugrossem Zeitintervalle zu wachsen, wie aus Tabelle 10c zum Vorschein kommt[1]).

[1]) In sämtlichen Tabellen könnte auch K für $t = 1$ berechnet werden. Die für diese Zeit berechneten Werte werden indessen ziemlich abweichend, wahrscheinlich infolge eines Initialfehlers. Die letzte Dezimalstelle in K (10c) ist überflüssig, und ganz zufällig sind die hier gefundenen genauen Übereinstimmungen bei engen Grenzen.

Tabelle 10c.

$t = 2$	2Δ	0·8	1·2	2	—
	K	7·89	7·92	7·89	—
$t = 4$	2Δ	1·2	2	4	6
	K	6·98	6·97	7·19	7·15
$t = 9$	2Δ	1·6	3·2	6	—
	K	5·90	6·03	6·05	—
$t = 13$	2Δ	2	4	6	—
	K	5·34	5·40	5·42	—

Die in Tabelle 10d enthaltenen A-Werte sind aus Tabelle 10 nach graphischer Ausgleichung berechnet in der folgenden Weise. Die c-Werte aus Tabelle 10 sind neben den zugehörigen x-Werten in Kurventafel II ($c - x$-Kurve) eingezeichnet und die Kurve gezogen, auf

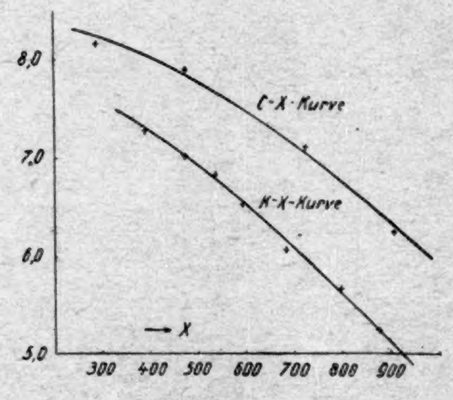


Fig. 2.

welcher dann korrigierte c-Werte und wiederum aus diesen neue t-Werte erhalten sind $\left(\text{nach der Formel } t = \frac{1}{c} \cdot \frac{x}{C(C-x)}\right)$. Längs einer neuen, korrigierten $x - t$-Kurve wurde dann wie früher integriert (korr. x-Werte in Tabelle 10), und die hierdurch erhaltenen K neben x auch in Kurventafel II ($K - x$-Kurve) eingezeichnet. Die ausgeglichenen K-Werte haben schliesslich zur Berechnung von A_{II} in Tabelle 10d gedient [nach Gleichung (9)].

Tabelle 10d.

x	%	K	A_{II}
0·00400	27·0	7·275	0·01075
0·00500	33·7	6·93	0·01074
0·00600	40·4	6·53	0·01075
0·00700	47·2	6·09	0·01081
0·00800	53·9	5·62	0·01093
			Mittel = 0·01080

Da auch die mittels Approximationsformel (9) erhaltenen A_{II}-Werte bei höheren x-Werten ein wenig zu hoch ausfallen (der [illegible]akte Wert für $K = 5·62$ ist 0·01090), ist das Mittel etwa $^1/_{10}$ % z[illegible] hoch. Die Übereinstimmung ist indessen ausgezeichnet.

Für die in Tabelle 11 benutzte Mischung war der Gehalt nicht bekannt. Betreffs Originaltabelle verweise ich auf „die Bildungsweise der Chlorhydrine", Mitteil I., Tabelle 19. In Tabelle 11b wurde graphische Ausgleichung vorgenommen, in Tabelle 11 dagegen nicht.

Tabelle 11 (graphisch berechnet).

$C = 0·01438$. $V = 70·02$ ccm.

t	x	c	K	%	A_I	A_{II}
2	0·00223 [1]	6·22	6·09	15·5	0·00842	0·00841
4	0·00379 [1]	4·83	5·71	26·4	0·00871	0·00861
8	0·00560	3·23	4·19	38·9	0·00823	0·00811
14	0·00701	1·72	3·21	48·7	0·00841	0·00819
						Mittel = 0·0083

Tabelle 11b.

x	K	%	A_{II}
0·00400	5·06	27·8	0·00806
0·00500	4·50	34·8	0·00804
0·00600	3·83	41·7	0·00802
0·00700	3·07	48·7	0·00806

Die berechneten A_{II} in Tab. 11b stellen eine sehr schöne Serie dar, aber wegen der Benutzung von einer Approximationsgleichung (9) sind die letzten Werte etwas zu hoch (der vorletzte etwa 1%, der letzte etwa 2%). Die Übereinstimmung mit Tabelle 11 ist ziemlich gut, weil

[1] Extrapoliert: Da keine experimentellen Bestimmungen im Gebiete 0—4 Sekunden vorliegen, wird die Integration auf der $x-t$-Kurve hier immer unsicher, die erste Bestimmung liegt bei $t = 4$.

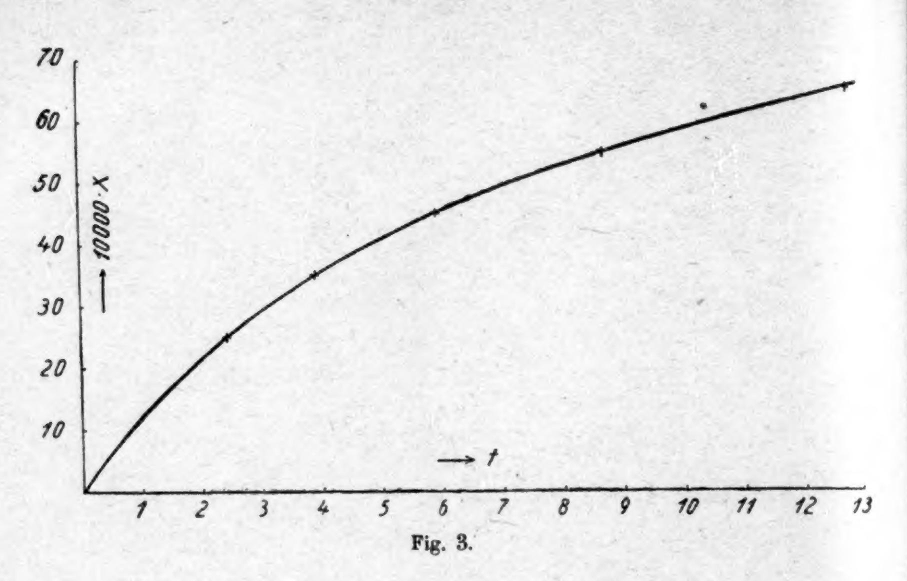


Fig. 3.

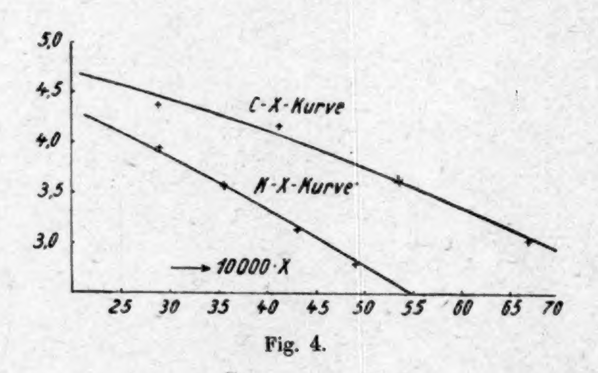


Fig. 4.

eigentlich dort die Berechnungen bei $t = 2$ und 4 ausgeschlossen werden sollten (siehe Note). Mittel: $A_{II} = 0.0080$.

Tabelle 12.

$C = 0.01633$. $V = 70.88$ ccm.

t	x	c	%
3	0·00288	4·38	17·7
5	0·00414	4·16	25·4
8¼	0·00536	3·63	32·8
14	0·00671	3·05	41·1

In Tabelle 12b sind die Berechnungen nach graphischer Ausgleichung vorgenommen. Die zugehörigen Kurven in Tafeln III (korr. $x - t$-Kurve) und IV oben.

Tabelle 12b.

$A = 0{\cdot}00646$. $B = 0{\cdot}00987$.

x	K	%	A_{II}
0·00250	4·10	15·3	0·00670
0·00350	3·60	21·4	0·00660
0·00450	3·07	27·6	0·00654

Als Mittel resultiert $A_{II} = 0{\cdot}0066$. Der Wert 0·00670 ist aber als teilweise extrapoliert unsicher, weiter 0·0654 zu hoch (Approximationsfehler 1%), wodurch unter Rücksichtsnahme hierzu 0·0065 am wahrscheinlichsten wird[1]).

b) Versuche mit Glyzerindichlorhydrinen.

Die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten sind $k_1 = 78{\cdot}5$ und $k_2 = 0{\cdot}40$, der erste für $\alpha - \alpha_1$-Dichlorhydrin, der zweite für $\alpha - \beta$-Dichlorhydrin [über die Darstellung und Zersetzungsgeschwindigkeiten siehe L. Smith[2])]. Die untersuchten Gemische enthielten 47·9 und 64·1% $\alpha - \beta$-Dichlorhydrin; daneben wurde ein durch Addition von Hypochlorit an Allylalkohol dargestelltes Produkt untersucht.

Die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten ist so gross, dass man sehr genau mit Gleichung (7b) rechnet. Da die experimentellen Schwierigkeiten nicht unerheblich sind, habe ich die zufälligen Fehler graphisch ausgeglichen in oben beschriebener Weise (siehe $x_{korr.}$).

Tabelle 13.

$C = 0{\cdot}007645$. $V = 145{\cdot}45$ ccm.

t	x	%	ϱ	$x_{korr.}$
1	0·00162[3])	21·2	35·3	0·00160
1	0·00160	20·9	34·7	—
1½	0·00210	27·5	33·0	0·00208
1½	0·00207	27·1	32·4	—
2	0·00245	32·1	30·9	0·00244
3½	0·00312	40·8	25·7	0·00310
7	0·00379	49·6	18·4	0·00386

[1]) Ein Teil dieser Versuche könnte einfacher unter Zuhilfenahme von Gleichung (7b) berechnet werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, loc. cit. Mitt. II.

[3]) Die Rechnungen sind mit vier Dezimalstellen berechnet.

Tabelle 13b.

$A = 0.00398$. $B = 0.00366$.

x	%	K	A_{II}	(A_{II})[1]
0.00200	26.2	27.0	0.00392	0.00389
0.00240	31.4	23.2	0.00393	0.00389
0.00280	36.7	19.4	0.00397	0.00393
0.00320	41.9	15.6	0.00406	0.00390
			Mittel = 397	

Die Lage der $c - x$-Kurve ist immer etwas unbestimmt (s. Kurventafel 5); mit einer anderen Kurve resultierte indessen derselbe Mittelwert.

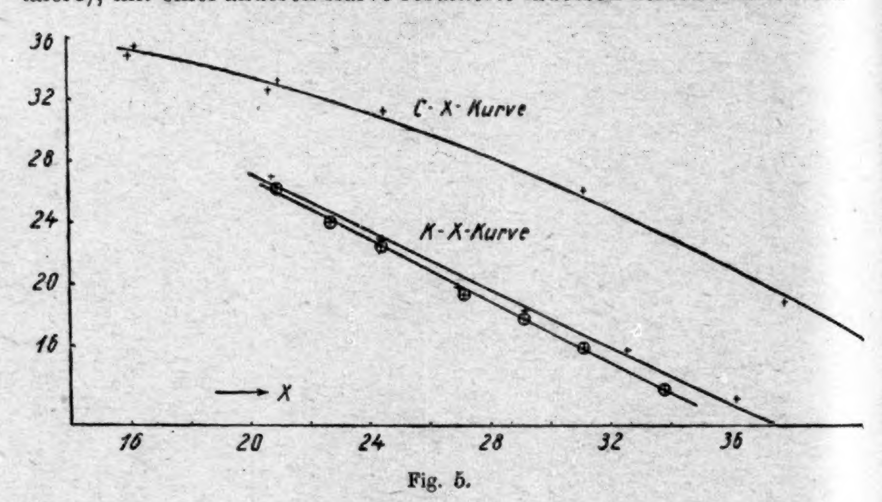


Fig. 5.

Tabelle 14.

$C = 0.007715$. $V = 156.33$ ccm.

t	x	%	c	$x_{korr.}$
1½	0.00159	20.6	22.4	0.00158
2	0.00187	24.2	20.7	0.00185
3	0.00220	28.5	17.2	0.00222
6	0.00270	34.9	11.6	0.00272

Tabelle 14b.

$A = 0.00277$. $B = 0.00494$.

x	%	K	A_{II}
0.00160	20.7	15.9	0.00281
0.00180	23.3	14.05	0.00282
0.00200	25.9	12.0	0.00284
0.00220	28.5	9.7	0.00285

[1] Berechnet mit Grenzen, die in bezug auf x symmetrisch waren (siehe S. 71). Die erhaltenen K-Werte sind unten in Tafel V eingezeichnet.

Das Mittel 0·00283 ist 2% zu hoch, was innerhalb der Versuchsfehler vollkommen genügend ist, im besonderen da nur vier Versuche in der Serie gemacht sind.

Man konstatiert eine kleine Zunahme in A_{II} bei den zwei vorhergehenden Versuchen. Inwieweit diese der Integrationsmethode, der Unvollkommenheit der graphischen Darstellung oder schliesslich den Experimenten[1] zuzuschreiben ist, kann nicht leicht entschieden werden. Die $K - x$-Kurve soll theoretisch eine Gerade darstellen [Gleichung (7b) in diesem Falle], was auch annähernd der Fall war in Tabelle 13 und 14 und ziemlich präzis in Tabelle 15. Die Gültigkeit von Gleichung 7b hört jedoch bei höheren x-Werten auf, und die Fehler, welche hieraus entstehen, gehen in erwähnter Richtung.

Um schliesslich eine praktische Verwendung der kinetischen Analyse zu erhalten, machte ich einige Bestimmungen mit einem aus Hypochlorit und Allylchlorid dargestellten Gemisch der beiden Dichlorhydrinen (Kurventafel 6).

Tabelle 15.

$a = 0{\cdot}007535$. $V = 145{\cdot}29$ ccm.

t	x	%	c	$x_{korr.}$
1	0·00106	14·1	21·8	0·00106
1	0·00108	14·3	22·1	0·00106
1½	0·00136	18·1	19·5	0·001375
2	0·00163	21·6	18·25	0·001615
3	0·00195	25·9	15·4	0·00193
5½	0·00232	30·8	10·75	0·00233
12	0·00258	34·2	5·75	—

Tabelle 15b.

x	%	K	A_{II}
0·00120	15·9	16·2	0·00248
0·00150	19·9	12·9	0·00246
0·00180	23·9	9·55	0·00247
0·00210	27·9	6·2	0·00250

Die A_{II}-Werte stimmen sehr schön überein: Mittel = 0·00248 entsprechend 67% $\alpha - \beta$-Dichlorhydrin.

Anderes Rechenverfahren bei sehr grossen $\frac{k_1}{k_2}$-Werten.

Unabhängig von der Integrationsmethode kann man, wenn k_1 sehr viel grösser als k_2 ist, auch in anderer Weise A berechnen. Die Me-

[1] Die graphische Ausgleichung schafft nur die zufälligen Fehler weg.

thode ist zwar **nicht bequemer** als die vorige, im Gegenteil, aber enthält nichts empirisches.

Aus Gleichung (7b) wird K gelöst, und der erhaltene Ausdruck für K in (6) substituiert. Es resultiert[1]):

$$dt = \frac{dx}{(C-x)[k_1(A-x) + k_2(C-A)]},$$

welches leicht integriert wird, wonach

$$t(k_1 - k_2)(C-A)\,0{\cdot}4343 = \log \frac{k_2 C + A(k_1 - k_2)(C-x)}{(k_2 C - k_1 x + A(k_1 - k_2)) \cdot C}. \quad (10)$$

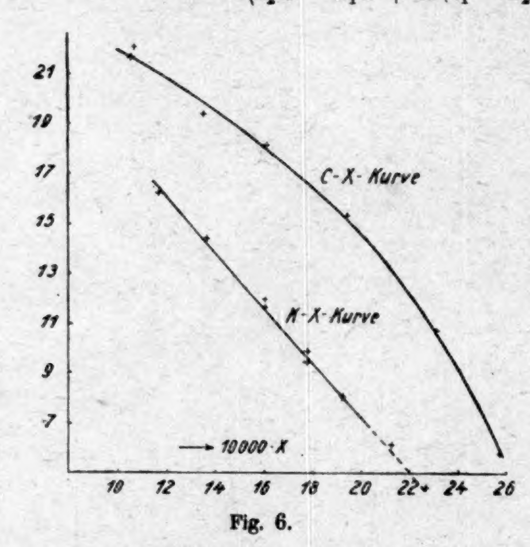


Fig. 6.

Hieraus sollte dann A berechnet werden. Direkte Lösung ist nicht möglich, aber man kann ziemlich schnell approximieren. Für das Gemisch in Tabelle 15 wird berechnet unter Anwendung von korrigierten x-Werten (A_{III} ist in anderer Weise berechnet, siehe unten):

Tabelle 15c.

t	x	%	A	A_{III}
0·92	0·00100	13·2	0·00247	0·00253
1·76	0·00150	19·9	0·002445	0·00250
3·28	0·00200	26·5	0·00245	0·00250
6·45	0·00240	31·8	0·00249	0·00254

[1]) Wenn $D = C$ ist. Der allgemeine Fall bietet keine Schwierigkeiten, und die integrierte Gleichung wird wenig abweichend.

Während in Tabelle 15b A_{II} im Mittel gleich 0·00248 ist, wird hier (zwischen denselben prozentischen x-Werten) $A_{II} = 0·00246$, also mit vorzüglicher Übereinstimmung. Hiermit ist auch ein Beweis für die Verwendbarkeit der Integrationsmethode bei dem in Bezug auf die B-Komponente sehr hochprozentigen Gemische in Tabelle 15.

Gleichung (10) ist bei allen Systemen verwendbar, wo auch (7b) benutzt werden kann: also bei allen Dichlorhydrinen und mit ziemlich guter Annäherung bei Monochlorhydrinen, wenn diese viel α-Isomere enthalten (nicht etwa in Tabelle 12, wo etwa 7% Fehler entsteht). Um die Gleichung benutzen zu können, braucht man einen angenäherten

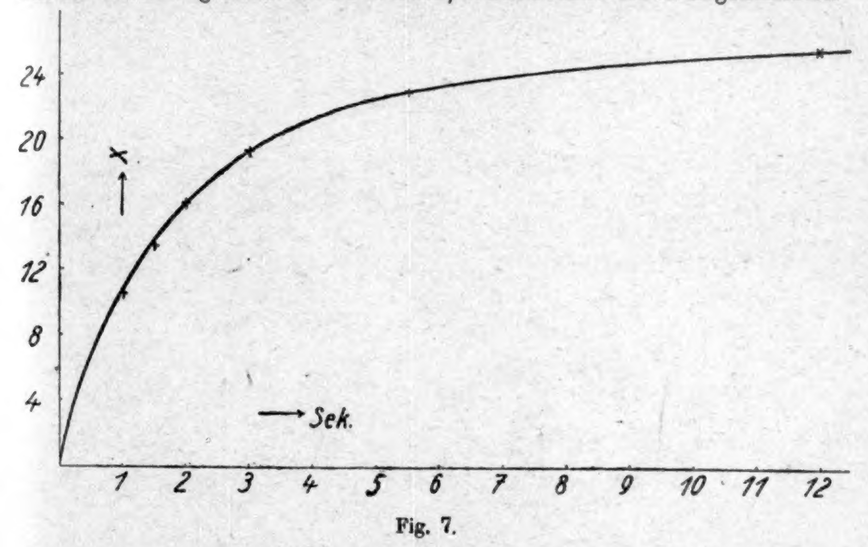


Fig. 7.

richtigen Wert auf A. Bei Gemischen, wo die Zersetzungsgeschwindigkeit des einen Bestandteiles überwältigend gross ist, ist ein solcher ja viel einfacher als durch Rechnung zu erhalten, ganz einfach durch Betrachtung der $x - t$-Kurve im Bereiche, wo sie einen mit der x-Achse parallelen Verlauf zu annehmen anfängt. Im letzterwähnten Falle (Tabelle 15) muss der A-Wert zwischen 0·0023 bis 0·0026 liegen, in dieser Weise geschätzt [siehe Tafel VII, welche die $x - t$-Kurve für Tabelle 15 (nicht korr.) ausmacht].

Schliesslich ist es selbstverständlich, dass man auch unter der Annahme $k_2 = 0$ hier ziemlich richtige Resultate erhalten soll. Gleichung (10) nimmt dann die bekannte Form an:

$$t k_1 \cdot 0·4343 = \frac{1}{C - A} \log \frac{A(C - x)}{C(A - x)}. \qquad (10b)$$

Die letzte Spalte in Tabelle **15c** ist mit Hilfe dieser Gleichung berechnet; A_{III} ist im Mittel 2% zu hoch.

Es hat keinen Zweck mehr Beispiele für die Verwendbarkeit von Gleichungen (10) und (10b) vorzubringen, da es zu weit führen sollte die Grenzen für die Verwendbarkeit von (7b) genau zu bestimmen, welche ja die Bedingung für die ersten ausmacht.

c) Versuche mit Äthylacetat und Äthylbutyrat.

Um die untere Grenze für das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ zu bestimmen, bei welchen noch gute Resultate erhalten werden können, wurden auch einige Versuche mit Äthylacetat und Äthylbutyrat angestellt, bei welchen das erwähnte Verhältnis etwa zwei beträgt. Wie grosse Genauigkeit ist dann zu erwarten? Welchen Einfluss haben die Fehler der Integration und des Experimentes auf die Berechnungen?

In der untenstehenden kleinen Tabelle habe ich die Integration folgendermassen untersucht: für ein etwa 50%iges Gemisch der Estern[1]) wurde die korr. $x - t$-Kurve gezogen und längs dieser integriert mit verschiedenen Intervallen (2Δ); daneben wurde auch der Einfluss von experimentellen Fehlern untersucht, indem eine gewisse Abweichung von der Kurve angenommen wurde; F bedeutet den Fehler in K, der entsteht, wenn bei der Titrierung in der einen Grenze 0·02 ccm zu viel, in der anderen 0·02 ccm zu wenig Alkali verbraucht worden ist:

2Δ:	2	4	6	10	Sekunden.
	0·40	0·80	1·22	2·09	0·1 norm. Lauge in ccm.
K:	3·31	3·28	3·31	3·33	
F:	10	5	4	2%.	

Das Beispiel ist willkürlich gewählt. Es geht hervor: man erhält, wenn einer Kurve entlang integriert wird, sehr konstante Resultate (K), während Titrierungsfehler sehr grossen Einfluss haben. Es ist durchaus notwendig, die Versuchsfehler durch eine $c - x$-Kurve zu korrigieren. Die Frage, inwieweit der erhaltene K-Wert einen merkbaren prinzipiellen Fehler einschliesst, muss wohl verneinend beantwortet werden, weil in diesem Falle K mit x verhältnismässig wenig veränderlich ist, im Gegensatz zu den früher behandelten Beispielen der kinetischen Analyse.

Durchschnittlich kann die Genauigkeit der Integration zu einem oder vielleicht zwei Prozenten geschätzt werden. Hierbei wird also

---

[1]) $C = 0{\cdot}0146$. $A = 0{\cdot}077$. $x = 0{\cdot}0049$.

nicht von der Möglichkeit gesprochen, dass die Kurve wegen experimenteller Fehler unrichtig gezogen werden kann.

Die Bedeutung der experimentellen Fehler für die Genauigkeit der Analyse ist je nach den Versuchsbedingungen höchst wechselnd. Für sehr kleine oder sehr grosse A-Werte wird die Methode unanwendbar, weiter bei sehr kleinen oder grossen x-Werten. Im Gebiete x etwa gleich $\frac{C}{4}$ bis $\frac{C}{3}$ wurden die beiden Möglichkeiten $A = \frac{C}{3}$ und $A = \frac{3C}{4}$ untersucht, wobei sich ergab:

	$A = \frac{3C}{4}$		$A = \frac{C}{3}$
Ein Fehler in K von 2% gibt einen Fehler in A von	4%	oder	$6\frac{1}{2}$%
„ „ „ k_1 „ 2% „ „ „ „ A „	3%	„	3 %
„ „ „ k_2 „ 2% „ „ „ „ A „	1%	„	5 %.

Theoretisch können k_1 und k_2 mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden, es sollten somit allein die K-Fehler bestimmend werden. Solchenfalls erhellt auch die Möglichkeit, A mit wenigstens 5—10% Genauigkeit zu ermitteln.

In der Praxis sind jedoch die Koeffizienten k_1 und k_2 selten völlig konstant, sondern nehmen im Laufe der Reaktion mehr oder minder ab, warum man mit einem Mittelwert rechnen muss. In solchem Falle können indessen keine konstanten A-Werte erhalten werden! Man könnte möglicherweise denken, bei der Berechnung je nach dem Grade der Umsetzung $\left(\text{Verhältnis } \frac{x}{C}\right)$ verschiedene k_1- und k_2-Werte zu benutzen. Aber welche k_1- und k_2-Werte sind zu benutzen? Die Reaktionsbedingungen — Dissoziationsgrad usw. — bei der Reaktion des Gemisches sind nicht völlig vergleichbar mit denjenigen bei der Reaktion der Komponenten. Auch trifft bei sinkenden Koeffizienten ein, dass je nach dem Verhältnis zwischen Base und Substanz der Koeffizient verschiedene Werte annimmt.

Unter solchen Bedingungen ist die kinetische Analyse vielleicht nicht viel genauer als die organisch-präparative (Oxydation, Wasserabspaltung usw.), die im Gebiet der Chlorhydrine (und angrenzenden) oft Dienst geleistet hat, aber sie ist meistens viel bequemer.

Meine Versuche mit Estern wurden leider nicht idealer Art, indem die einzelnen Reaktionskoeffizienten nicht völlig konstant und auch mit der relativen Menge Alkali (Baryt) etwas veränderlich waren. Da ich die Substanzen sehr sorgfältig gereinigt und analysiert hatte, muss die Ursache dieses Verhaltens anderswo gesucht werden: z. B. in Gegenwart von 4% Alkohol im Gemisch, welche bei der Herstellung

der Esterlösung [1]) notwendig waren, oder im freien Luftvolumen (30 ccm) im Versuchskolben bei Flüchtigkeit der Substanzen usw. Ich habe ziemlich viel Versuche gemacht, soll indessen nur eine kurze Zusammenfassung geben. In Tabelle 16 und 17 sind die Geschwindigkeiten bei der Zersetzung von Äthylacetat und Äthylbutyrat publiziert: Baryt in Wasserlösung mit 4 Volumprozent Alkohol bei 25°; „ccm“ bedeutet verbrauchtes Baryt (0·1064-norm.); äquivalente Mengen.

Tabelle 16 (Acetat).

$V = 69{\cdot}46$ ccm. $C = 0{\cdot}01450$.

t	ccm	%	c
3	1·69	17·9	5·00
4⅓	2·25	23·8	4·97
5	2·475	26·2	4·89
8	3·38	35·9	4·795
12	4·33	45·8	4·85
17	5·11	54·0	4·765
21½	5·61	59·3	4·675
29	6·27	66·3	4·675
∞	9·46	—	—

Tabelle 17 (Butyrat).

$V = 69{\cdot}42$ ccm. $C = 0{\cdot}01441$.

t	ccm	%	c
5	1·345	14·3	2·315
6	1·59	16·9	2·355
8	1·98	21·1	2·315
16	3·20	34·0	2·24
25	4·19	44·6	2·23
40	5·25	55·9	2·195
58	6·05	64·4	2·16
∞	9·40	—	—

Vom Beginn bis 5·0 ccm resultiert im Mittel (graphisch): $c = 4{\cdot}87$ und $c = 2{\cdot}27$ mit einer Abweichung von $\pm 3\%$ in beiden Tabellen [2]).

Bei Überschuss von Baryt ($C = 0{\cdot}01357$ für Acetat, $C = 0{\cdot}01231$ für Butyrat und Alkali in beiden Fällen $= 0{\cdot}01649$) resultierten die in gleicher Weise gewonnenen Mittel 4·94 und 2·31 (2% höher).

---

[1]) Ich habe aus mehreren Gründen meine frühere Versuchsmethode [siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 339 (1912)] nicht verlassen wollen. Siehe auch nächste Note.

[2]) Abweichungen von dieser Grössenordnung kommen in der Literatur bei manchen Hydrolyseversuchen mit Estern in alkalischer Lösung vor!

Die Zersetzungsversuche wurden teils mit äquivalenten Mengen, teils mit Überschuss von Alkali und ziemlich genau mit den oben angegebenen Konzentrationen von beiden vorgenommen. Die Berechnungen wurden wie früher ausgeführt: bei Überschuss von Alkali habe ich mit den angegebenen Mitteln von k_1 und k_2 gerechnet, bei äquivalenten Mengen mit denjenigen Werten von diesen Konstanten, die demselben Zersetzungsgrade bei der Reaktion der reinen Verbindungen entsprachen. In beiden Fällen fielen die Resultate zu niedrig aus; die Fehler wachsen gleichzeitig mit x. Beide Verhältnisse scheinen auf einen systematischen Fehler zu deuten. Die K-Werte sind nach der genaueren Gleichung (9) berechnet. Ich gebe nur die gefundenen Schlussresultate an nebst den entsprechenden Zersetzungsgraden in % $\left(\frac{x \cdot 100}{C}\right)$.

Tabelle 18 (äquivalente Mengen).

Versuchsreihe I	$\frac{x \cdot 100}{C}$	25	28	34	39	56 %	
	A	0.0116	0.0112	0.0107	0.0105	0.0102	Ber. 0.0115
Versuchsreihe II	$\frac{x \cdot 100}{C}$	21	27	33	40 %		
	A	0.0073	0.0072	0.0072	0.0069		Ber. 0.0077
Versuchsreihe III	$\frac{x \cdot 100}{C}$	21	—	—	39 %		
	A	0.0064	—	—	0.0062		Ber. 0.0072.

Tabelle 19 (Überschuss von Alkali).

Versuchsreihe I	$\frac{x \cdot 100}{C}$	25	31 %		
	A	0.0045	0.0038		Ber. 0.0046
Versuchsreihe II	$\frac{x \cdot 100}{C}$	—	30	44 %	
	A	—	0.0099	0.0095	Ber. 0.0104
Versuchsreihe III	$\frac{x \cdot 100}{C}$	—	30	52 %	
	A	—	0.0102	0.0097	Ber. 0.0101.

Eine grössere Verschiedenheit zwischen den Tabellen ist nicht vorhanden; möglicherweise ist es vorteilhafter mit Überschuss von Alkali zu arbeiten, weil man solchenfalls mehr vergleichbare Verhältnisse zwischen den Zersetzungen der Komponenten und des Gemisches

zustande bringen könnte (und zwar besser mit noch grösserem Überschusse als hier)[1]).

Bemerkung. Vorzugsweise hier, wo die Koeffizienten k_1 und k_2 nicht viel verschieden sind, liegt die in der Einleitung erwähnte Möglichkeit vor das Alkali in so grossem Überschusse zu benutzen, dass der Verlauf monomolekular verläuft, aber nur, wie leicht eingesehen wird, wenn die Geschwindigkeiten ziemlich klein sind und gleichzeitig das Fortschreiten der Reaktion in anderer Weise als durch Titrieren des verbrauchten Alkalis geschehen kann. (Die verbrauchte Menge dieses wird nämlich als eine kleine Differenz zwischen grossen Mengen Säure und Base unsicher bestimmt.)

Wahrscheinlich werde ich bei fortgesetzten Untersuchungen mich weiter mit Estergemischen beschäftigen und finde wohl dann auch Gelegenheit ein „ideales Gemisch" zu untersuchen[2]).

5. Neben A ist entweder k_1 oder k_2 unbekannt.

Bei den obigen Betrachtungen wurde immer vorausgesetzt, dass sowohl k_1 als k_2 bekannt sind. Da indessen in einer Serie immer für jede Bestimmung ein Paar Gleichungen vorliegen, können theoretisch gesehen, gleichviel Unbekannte wie Paare Gleichungen sich vorfinden, wenn nämlich die mathematischen Schwierigkeiten nicht zu gross werden und die experimentellen Fehlen genügend eliminiert sind.

Ich soll mich hier auf den bei Chlorhydrinen — und wahrscheinlich auch anderswo bei analog gebauten Substanzen — oft vorkommenden Fall beschränken, dass der Koeffizient k_1 bekannt ist, k_2 aber unbekannt, eine Tatsache, die davon abhängig ist, dass die α-Isomeren hier [mit der grössten Zersetzungsgeschwindigkeit (k_1)] leicht herstellbar, die β-Isomeren dagegen bisher ziemlich schwer zugänglich sind. Wir nehmen weiter an, dass k_2 auch nicht in anderer Weise experimentell zu ermitteln ist (vgl. oben die Einleitung).

Durch Eliminieren von ξ zwischen Gleichungen (7c) und (8b)[3]) erhält man eine Gleichung, die in der folgenden Weise geschrieben

---

[1]) Schon L. Reicher [Lieb. Ann. **228**, 257 (1885)] spricht von der Möglichkeit, kinetische Untersuchungen zu benutzen für qualitative Prüfung von Estern auf Reinheit, und er machte auch einige Versuche in dieser Richtung.

[2]) Die Konzentration des Esters in der Standardlösung wurde durch alkalische Hydrolyse bestimmt, wobei ich etwa nach „Ostwald-Luther" verfuhr. Um Verluste wegen der beträchtlichen Flüchtigkeit des Esters zu vermeiden, tut man jedoch am besten, die alkalische Lösung zuerst einige Zeit in der Kälte stehen zu lassen; zu niedriges Analyseresultat wirkt dem Sinken der Koeffizienten entgegen!

[3]) (9b) führt zu sehr komplizierten Gleichungen.

werden kann:

$$\frac{Ak_1(K(C-x)-k_1(A-x))}{(C-A)(2Ak_1-K(C-x)+k_2[C-(A+x)])}=k_2. \qquad (11)$$

Der Ausdruck: $k_2(C-(A+x))$ im zweiten Faktor des Nenners kann vernachlässigt werden: 1. wenn k_2 sehr klein ist im Verhältnis zu k_1 und K, 2. wenn $A+x$ etwa gleich C ist, oder 3. wenn beide Faktoren verhältnismässig klein sind. Die letzte Bedingung dürfte oft erfüllt sein, falls A mehr als 50% von C ausmacht[1] — in welchem Falle es immer schwer ist, k_2 durch Extrapolieren zu bestimmen — und x in erster Hälfte der Umsetzung liegt ($x = 20-40\%$).

Durch diese Vernachlässigung gewinnt man den grossen Vorteil, dass im Schlussresultate auch der A^2-term wegfällt. Für zwei verschiedene x in derselben Serie erhält man nämlich durch Gleichsetzen der k_2-Werte folgenden einfachen Ausdruck

$(a_1 = K_1(C-x_1);\ b_1 = k_1x_1;\ a_2 = K_2(C-x_2);\ b_2 = k_1x_2)$:

$$A = \frac{1}{k_1}\,\frac{a_1b_2-a_2b_1}{(a_2+2b_2-(a_1+2b_1))}. \qquad (12)$$

Die Gültigkeit von (12) ist auch dadurch beschränkt, dass Gleichung (8b) bei der Herleitung des Ausdrucks benutzt worden ist, aber diese (8b) gilt am meisten unbeschränkt eben unter den soeben angegebenen Bedingungen $\left(A>\frac{C}{2},\ x=\frac{C}{5}\text{ bis }\frac{2C}{5}\right)$. Da A im voraus unbekannt ist, aber die Annahme gemacht wurde, dass C annähernd gleich $(x+A)$ sein sollte, muss man durch eine erste Approximation einen angenäherten Wert von A kennen lernen.

Es leuchtet ein, dass man — theoretisch! — auch die Möglichkeit hat aus (11) und (12) k_2 zu berechnen, falls nur k_1 bekannt ist, und umgekehrt auch k_1, wenn man k_2 kennt. Damit diese Möglichkeit nicht illusorisch werde, müssen sichere Messungen vorliegen; so werden z. B. in der für die Berechnung von k_2 dienenden Gleichung (11), die in Zählerparanthese stehenden Ausdrücke bei grossen A-Werten einander ziemlich gleich und folglich die prozentischen Fehler in k_2 sehr gross.

Bei Prüfung der praktischen Anwendbarkeit von Gleichung (12) habe ich eine weitere mathematische Behandlung für unnötig angesehen,

[1] Wenn $A<\frac{C}{2}$ ist, liegt ja die Möglichkeit vor, k_2 durch Bestimmungen beim Ende der Zersetzung zu ermitteln (siehe Einleitung).

da das experimentelle Material aus obigen Tabellen schon durch graphische Ausgleichung korrigiert war. Die Prüfung fand nur bei Tabellen 10d und 11b statt.

Tabelle 20.

Tabelle	x_1	x_2	$A_{\text{ber.}}$	A (nach Einwägung)
10d	0·004	0·005	0·01073	0·01081
10d	0·005	0·006	0·01046	0·01081
10d	0·004	0·006	0·01060	0·01081
11b	0·004	0·005	0·00803	0·00800 (ber. nach 9b)
11b	0·005	0·006	0·00781	0·00800
11b	0·004	0·006	0·00792	0·00800

Bei sehr kleinen k_2-Werten wird A sehr einfach berechnet, indem in Gleichuug (7b) $k_2 = 0$ gesetzt wird. Diese Rechenweise gibt bei Dichlorhydrinen gute Übereinstimmung, bei Monochlorhydrinen wurden mit Tabelle 10d 4 % zu hohe, mit 11b 10 % zu hohe Werte erhalten. Jedenfalls kann diese einfache Überschlagsrechnung eine Vorstellung davon geben, ob Gleichung (12) verwendbar ist oder nicht.

Schliesslich resultieren durch Einsetzen in (11) von „$A_{\text{ber.}}$“ aus Tabelle 20 für k_2 Werte, die von der Grössenordnung 1 sind, also ziemlich richtig.

Lund, Chem. Laboratorium der Universität. Februar 1920.

Anreicherung der leichteren Isotopen des Jods[1].

Von

Emil Kohlweiler.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Mit 2 Figuren und 1 Tabelle im Text.

(Eingegangen am 8. 4. 20.)

I. Einleitung.

Durch die Erforschung der Verhältnisse der aktiven Atomtransformation und der Hochfrequenzspektren hat die Atomistik eine ungeahnte Vertiefung und Verfeinerung erfahren. Es ist nicht mehr die Frage nach der Konstitution der Moleküle und nach der Konfiguration der Atome in dem Molekülkomplex, die heute im Vordergrunde des Interesses steht, sondern das Problem der Atomstruktur, die Frage nach der Konstitution der Grundstoffe des Chemikers; und schon sind die ersten bedeutenden Anzeichen dafür vorhanden, dass sich in Bälde der Analyse der chemischen Verbindungen zwei weitere, tiefergreifende Analysenverfahren anreihen werden, die Atomanalyse und die Elementanalyse, entsprechend dem wahrscheinlich allgemeinen Dualismus des komplexen Charakters der chemischen Grundstoffe als den Mischungen isotoper Elemente mit kompliziert zusammengesetzten Atomen. Hat doch bereits Rutherford durch die künstliche Zerlegung des Stickstoffatoms[2]) dem natürlichen Atomabbau die erste Atomanalyse zur Seite gestellt, während die ausserradioaktiven Grundlagen für die Elementanalyse durch die Isolierung verschieden schwerer Bleiisotope

---

[1]) Diplomarbeit an der Technischen Hochschule Stuttgart.
[2]) Phil. Mag., Juniheft 1919.

durch Fajans[1]) sowie durch die elektromagnetische Kanalstrahlenspektralanalyse Thomsons mit grösster Wahrscheinlichkeit gegeben sind. Allerdings verliefen Versuche von Stern und Volmer[2]), Wasserstoff bzw. Sauerstoff in ihre Isotope zu zerlegen, völlig negativ. Aber ich habe bereits darauf hingewiesen[3]), dass aus diesen Ergebnissen kein bindender Schluss betreff der übrigen chemischen Elemente zu ziehen ist, und dass sogar im Falle Sauerstoff das negative Resultat ein direkter Beweis für die von mir aufgestellte Atombau- und Isotopentheorie ist, da nach derselben Sauerstoff zu den wenigen chemischen Grundstoffen gehört, die wirkliche, d. h. homoatomare Elemente und keine Isotopenmischungen darstellen.

Nach dieser speziellen Atombau- und Isotopentheorie[4]), die auf radiologischen, röntgenspektroskopischen und valenzchemischen Daten fundiert ist, entwickelt sich die Materie in zwei Reihenpaaren, einem Reihenpaar der maximal geradwertigen und einem Reihenpaar der maximal ungeradwertigen Elemente, wobei sich die isotopen Glieder sowohl bei den Plejaden des geraden als auch bei den Typen des ungeraden Entwicklungsreihenpaars durch verschiedene Atomkernzentren, bestehend in einem H_2^{++}- ($2\,H^{+}$-) oder einem He^{++}-Gebilde, unterscheiden. Durch Einführung einer neuen räumlichen Anordnung des periodischen Systems der Elementtypen und der Annahme eines Wechsels zwischen He^{++}- und H_2^{++}-Entwicklungsperioden liess sich unter Ermittlung der Zahl der Alternationen und Fixierung ihres lokalen Auftretens in den einzelnen Entwicklungsperioden der Gang der Elemententwicklung durchs ganze periodische System festlegen, wobei das Ende des Entwicklungsschemas glatt übergeht in das Ende der radioaktiven Zerfallsreihen des Uran und des Thor. Auf die weitgehende Bestätigung der aufgestellten Atombautheorie und indirekt auch der Isotopentheorie durch die glänzenden Versuche Rutherfords habe ich bereits bei Gelegenheit[5]) hingewiesen.

Einen Versuch zur weiteren direkten Prüfung der Isotopentheorie der Materie stellt nun die vorliegende experimentelle Arbeit dar, deren vorläufigen Ergebnisse als positiv im Sinne der Theorie angesprochen werden dürfen, wodurch zugleich die praktische Anwendungsmöglich-

---

1) Vgl. Radioaktivität usw. von Dr. K. Fajans, Heft 45 der Sammlung Vieweg, S. 50 ff.

2) Ann. d. Physik, Bd. 59, 226, 1919.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 513 (1920); Physik. Zeitschr. **21**, 203 (1920).

4) Loc. cit.

5) Loc. cit.

keit des eingeschlagenen Wegs, Isotope durch fraktionierte Diffusion im Dampfzustand zu trennen bzw. anzureichern, festgelegt ist.

II. Wahl des Elements und Prinzip der Methode.

Nach unseren derzeitigen Kenntnissen weisen Isotope identische chemische Eigenschaften auf und können auch physikalisch in all den Fällen, bei denen lediglich die Kerndifferenz oder die Zahl und Anordnung der Elektronen des äusseren Elektronensystems der Atome für deren Eigenschaften und Verhalten massgebend sind, nicht unterschieden werden. Dagegen besitzen Isotope verschiedene Atommassen, und eine Trennung bzw. Anreicherung muss daher durch Methoden, die auf den aus den verschiedenen Atommassen resultierenden verschiedenen physikalischen Qualitäten basieren, möglich sein. Von diesen wenigen Eigenschaften, die eine Funktion der Masse der Moleküle darstellen, ist die Diffusionsgeschwindigkeit die wesentlichste, die bekanntlich nach dem Grahamschen Gesetz für zwei Komponenten einer Gasmischung umgekehrt proportional ist den Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten der beiden Gase.

Bei der Diffussion einer Isotopenmischung muss daher die leichteste Komponente rascher wandern und sich infolgedessen in der ersten, gesondert aufgefangenen Fraktion anreichern, und dies um so mehr, je öfter eine gewisse Menge diffundiert wird und je grösser die Differenz der Molekulargewichte der diffundierenden Elemente ist. Es ist somit von Vorteil, mit einem Elementtypus zu arbeiten, dem möglichst viele Isotopen angehören, so dass die extremsten Glieder grösstmögliche Atomgewichtsdifferenzen zeigen. Solche Plejaden haben wir nun vor allem an den Stellen der Alternationen der Entwicklungsreihen der Elemente, welche Stellen aus theoretischen Überlegungen heraus fixiert werden können[1]). Dabei wählt man womöglich einen Elementtypus aus, dessen Verbindungs-(Mischungs-)Gewicht nahe einer ungeraden Zahl liegt, da dann der günstige Fall vorliegt, dass die leichteren und schwereren Komponenten, je als Einheit betrachtet, sicher in nahezu gleichem Verhältnis an der Mischung beteiligt sind. Ausserdem handelt es sich aus Zweckmässigkeitsgründen noch darum, einen isotopenreichen Typus zu finden, der relativ leicht, d. h. bei nicht zu hohen Temperaturen, verdampft und in Dampfform erhalten werden kann und zwar nach Möglichkeit ohne Zersetzung oder Reaktion der Sub-

[1]) Loc. cit.

stanz mit dem Sauerstoff der Luft. Aus diesen Überlegungen heraus erweist sich als der geeignetste Vertreter aller Stoffe zur Isotopentrennung mittels Diffusion das elementare Jod, bei dem für die Ausführung der Versuche ausserdem noch die intensive Färbung des Dampfes und die dadurch gewährleistete einfache Ermittlung des Eintretens der Diffusion, sowie seine leichte Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff günstig sind.

Jod gehört bekanntlich zu den Elementen, deren Unterbringung im periodischen System insofern Unregelmässigkeiten bedingt, als bei diesen Elementen der Gang der Verbindungsgewichte rückläufig wird. Schon aus dieser Diskrepanz folgt, dass für Jod und das vorhergehende Tellur äusserst wahrscheinlich mehr wie nur zwei isotope Komponenten in Frage kommen, so dass durch Überwiegen der leichteren Komponenten im Falle Jod und Überwiegen der schwereren Isotopen für das Tellur die erwähnte Unregelmässigkeit der Verbindungsgewichte in einfachster Weise geklärt ist. Der Grundton der Elemententwicklung: Fortschreiten der Kerndifferenz pro Elementtypus um eine Einheit, ist natürlich nicht gestört durch die erwähnte kleine Variation in der Folge der Atomgewichte, die unter der diskutierten Annahme zu Mischwerten herabsinken und so lediglich eine sekundäre Eigenschaft der Materie bedeuten.

Ein genaues Studium der Entwicklung der Verbindungsgewichte der Elementtypen beim Gang durchs periodische System ergibt nun, dass der Typus Jod aus den fünf Isotopen $J\,122$, $J\,124$, $J\,126$, $J\,128$ und $J\,130$ besteht[1]), und die Regeln der Kombinatorik gestatten, die Zahl der möglichen diatomaren Moleküle aus fünf Atomen zu $\frac{(5+2-1)!}{2!\,(5-1)!} = 15$ zu berechnen, wovon den leichtesten und schwersten bzw. die Molekülmassen 244 und 260 zukommen. Es tritt hierbei eine Isotopie höherer Ordnung in Erscheinung, die darauf beruht, dass gleichschwere Moleküle durch Zusammentreten verschieden schwerer isotoper Atome gebildet werden. So besitzen z. B. die Moleküle $J\,122\;J\,130$, $J\,124\;J\,128$ und $J\,126\;J\,126$ dieselbe Atommasse von 252.

Bei der Ausführung der Diffusionen wurde in Betracht gezogen, dass die Anreicherung der leichtern Komponenten in der ersten Fraktion um so stärker sein muss, je öfter die Isotopenmischung durch eine Tonmembran zu diffundieren gezwungen ist, und dass ausserdem der Effekt um so grösser werden muss, je kürzer für die erste Fraktion die Diffusionsperiode ist, da sich schon nach sehr kurzer Zeit

---

1) Loc. cit.

infolge beständiger Anreicherung der mittleren und schwereren Komponenten in der nachdiffundierenden Gasmischung das Verhältnis der ausdiffundierenden Mengen zugunsten der schwereren Bestandteile ändern muss.

Um das unter Diskussion stehende Phänomen zu fixieren, gilt es, Atomgewichtsbestimmungen mit dem Diffusionsprodukt auszuführen. Ich wählte zu diesem Zweck eine physikalische Methode: Molekulargewichtsbestimmung aus der nach der Dumasschen Methode ermittelten Dampfdichte, und zwar deshalb, da es sich im Grunde nicht darum handelt, genaue Atomgewichte zu ermitteln, sondern Atomgewichtsdifferenzen einwandfrei nachzuweisen, so dass prinzipielle, der Methode anhaftende Fehler sich herausheben und nicht in Betracht kommen. Zudem ist der nachzuweisende Effekt bei vollständiger Trennung der fünf Jodisotopen mit den Atommassen von bzw. 122, 124, 126, 128 und 130 mit — 3·88 % und + 2·43 % gegen die Isotopenmischung mit dem Mischungsgewicht 126·92 so gross, dass auch bei einer nur mittleren Anreicherung einer Komponente infolge rationellen Diffusionsverfahrens die Grösse der prozentualen Differenz die Genauigkeit der Methode übersteigen muss. Zum Vergleich sind die aus möglichst vielen Versuchen berechneten Mittel der Atomgewichte in Betracht zu ziehen.

III. Apparatur und Methode der Dampfdichtebestimmungen.

Das für die Dampfdichtebestimmungen angewandte Bad bestand in konzentrierter Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1·8—1·9, von der etwa 2 l in einem 2½ l fassenden Becherglas, das zwecks elektrischer Heizung als Rheostat ausgebaut und mit Asbestpapier isoliert worden war, auf die Versuchstemperatur erhitzt wurden. Diese wurde durchschnittlich auf rund 210° gehalten, also etwa 25° über der Verdampfungstemperatur des Jods von etwa 184°. Einige Bestimmungen wurden bei um einige Dezigrade höheren Temperaturen ausgeführt; sie ergaben übereinstimmende Werte mit den Versuchen bei den niedereren Temperaturen. Ein besonders konstruierter, ringförmiger Rührer aus Glas sorgte für gleichmässige Temperierung des Bades, die durch die Art der Heizung an und für sich schon gewährleistet war. Die Dumaskolben, etwa 300 ccm fassend, kamen, nach langer, sorgfältiger Reinigung mit Natronlauge, Schwefelkohlenstoff, Bichromatschwefelsäure und destilliertem Wasser, mittels Flamme und Saugpumpe gut getrocknet, unter Verwendung einer Platinschaufel mit im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem Jod be-

schickt und in eine kurze kapillare Spitze ausgezogen, in einem nach Angabe geblasenen hohlen Glasgestell mit kugelförmig erweiterten Füssen, das zwecks Kompensation des Kolbenauftriebs mit Quecksilber gefüllt wurde, innerhalb des Rührers zu stehen. Temperaturen und Barometerstand wurden unter Berücksichtigung der nötigen Korrekturen auf eine Dezimale genau abgelesen, wobei Ablesefehler, die durch verschiedenen Stand beim Ablesen hätten bedingt werden können, durch entsprechende Stellung der Instrumente eliminiert wurden. Die Temperaturen konnten durch Einschaltung von Schieberrheostaten in den

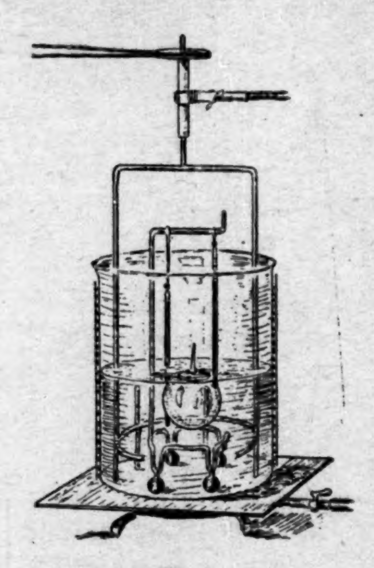


Fig. 1.
Heizwicklung und Asbestumhüllung sind im Querschnitt angegeben.

äusseren Stromkreis genau reguliert und durch zwei an dem Gestell befestigte Thermometer kontrolliert und ermittelt werden. Die schematische Darstellung der Fig. 1 zeigt die Hauptteile der geschilderten Apparatur.

Die Kolben tauchten bis auf etwa 0·5 cm der Spitze in das Bad ein. Das Gestell mit dem Kolben wurde langsam in das Bad eingeführt, um ein zu rasches Verdampfen und zu starkes Entweichen der Joddämpfe durch die Kapillare zu verhüten. Der ausser dem Bad befindliche Spitzenteil wurde von Zeit zu Zeit mit einem Flämmchen erwärmt, um Sublimation der Joddämpfe in der Kapillare zu vermeiden.

Da Vorversuche ergeben hatten, dass nach 20 Minuten Badezeit die Temperatur im Dumasballon noch etwa 0·5° niedriger war wie die Badetemperatur, und zwar unabhängig von deren spezieller Höhe, und dass von da an die Kolbentemperatur nur äusserst langsam sich der Badetemperatur nähert, wurden die Ballons zunächst 20 Minuten bei einer um einen Grad höheren Temperatur als der Versuchstemperatur erhitzt und sodann noch bis zum Zuschmelzen der Kapillare regelmässig 15 Minuten in dem Bad bei konstant gehaltener Versuchstemperatur belassen.

Nach erfolgtem Zuschmelzen, Erkalten und äusserlicher Reinigung des Kolbens wurde die erste Wägung vorgenommen. Sämtliche Wägungen wurden doppelt ausgeführt, als Wägung und Umkehrwägung, die Wägungen, die zur Ermittlung der Stoffmenge dienten, auf 4 Dezimalstellen, die Wägungen, aus denen das Dampfvolumen zu bestimmen war, auf 0·005 g Genauigkeit, wobei Kolben und Kolbenhalter nur mittels Seidentuch und Pincette berührt wurden.

Nach der ersten Wägung wurde die Spitze des Kolbens unter destilliertem, frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser von bekannter Temperatur abgebrochen: der Raum, den der Joddampf eingenommen hatte, wurde von Wasser erfüllt, während das Volumen der nicht verdrängten Luft bestehen blieb. Das Wasserniveau im Ballon fiel mit dem im äusseren Gefäss zusammen. Nun folgte die zweite Wägung. Barometerstand und Temperatur im Wägeraum wurden aufgenommen. Sodann wurde der Kolben mittels eines zur Kapillare ausgezogenen Glasrohrs mit destilliertem Wasser voll aufgefüllt und wieder gewogen. Nach erfolgter Leerung des Kolbens und gründlicher Reinigung mit Schwefelkohlenstoff und destilliertem Wasser sowie Trocknung in der geschilderten Art kam die letzte Wägung zur Ausführung.

Die Ermittlung des Gewichts des leeren Ballons vor der Operation stellte sich als unzulänglich heraus, da Vorversuche ergeben hatten, dass das Phosphorsäurebad die Kolben unter Gewichtsabnahme angreift, auch dann, wenn die Ballons bereits längere Zeit und mehrmals im Bad waren, wobei diese Gewichtsabnahme für verschiedene Kolben verschiedene Werte zeigte und ausserdem für ein und denselben Ballon der Badezeit nicht proportional war.

IV. Auswertung der Versuchsdaten der Dampfdichtebestimmungen.

Die Auswertung der Versuchsresultate geschah nach folgenden Überlegungen:

Es sei

B das Gewicht des Glasballons in g,
A der Auftrieb des Glasballons in g,
V das Ballonvolumen (licht) in ccm,
D_v das Dampfvolumen in ccm,
D_m das Dampfgewicht in g,
L das Gewicht der Luft im Ballon in g,
l das Gewicht der Luft im Ballon, soweit sie vom Joddampf nicht verdrängt wird, in g,
v das Volumen dieser Luftmenge in ccm,
s_0 das spezifische Gewicht der Luft bei 0° und 760 mm (0·0012935),
W das Gewicht des Wassers, das den Ballon füllt, in g,
w das Gewicht des Wassers, das den von Joddampf erfüllten Ballonteil füllt, in g,
t_0 die Temperatur des Füllwassers (Grad Celsius),
d_{t_0} das spezifische Gewicht des Wassers bei t_0°,
t die Temperatur beim Wägen (Grad Celsius),
b der Barometerstand beim Wägen (in mm und korrigiert),
b_1 der Barometerstand beim Zuschmelzen des Kolbens (in mm und korrigiert),
t_1 die Temperatur beim Zuschmelzen des Kolbens (Grad Celsius),
t_m $= 0{\cdot}5\,(t_0 + t)$,
Z das Atomgewicht des Jods,
M das Molekulargewicht des Jods,
V_M das Molvolumen (22412 ccm),
a der Ausdehnungskoeffizient der Gase (0·00367),
γ der Ausdehnungskoeffizient des Glases (0·000025),
g_1 das Gewicht des leeren Kolbens in g (annähernd),
g_2 das Gewicht des Kolbens mit Joddampf in g (annähernd),
g_3 das Gewicht des teilweise mit Wasser gefüllten Kolbens in g (annähernd),
g_4 das Gewicht des völlig mit Wasser gefüllten Kolbens in g (annähernd).

Setzen wir den Auftrieb des Kolbenmaterials gleich dem Auftrieb der Gewichte (der entstehende Fehler ist weit kleiner als die Feinheit der Methode), so gilt:

$$g_1 = B + L - A = B,$$
$$g_2 = B + D_m + l - A,$$
$$g_3 = B + D_m + l + w - A,$$
$$g_4 = B + D_m + W - A,$$

weiter ist:

$$Z = \frac{1}{2} M = V_M \frac{D_m}{D_{v\,(0,\,760)}}.$$

Es ist somit 1. D_m und 2. $D_{v\,(0,\,760)}$ zu ermitteln.

1.
$$(g_2 - g_1) = D_m + l - A,$$
$$D_m = (g_2 - g_1) - l + A.$$

a) Ermittlung von l:

$$(g_4 - g_3) = W - w - l,$$
$$(W - w) = v_{t_m} d_{t_0} = \frac{l}{s_{t_m}} d_{t_0},$$
$$l = \frac{(g_4 - g_3)\, s_{t_m}}{d_{t_0} - s_{t_m}},$$

worin

$$s_{t_m} = s_0 \frac{b}{760\left[1 + a \frac{1}{2} (t_0 + t)\right]}$$

zu setzen ist.

b) Ermittlung von A:

$$A = s_{t,b} V_{t_t,b},$$
$$s_{t,b} = s_0 \frac{b}{760(1 + at)},$$
$$(g_4 - g_2) = W - l,$$
$$V_{t_0,b} = \frac{W}{d_{t_0}} = \frac{g_4 - g_2 + l}{d_{t_0}},$$

somit ist:

$$D_m = (g_2 - g_1) - \frac{(g_4 - g_3)\, s_{t_m}}{d_{t_0} - s_{t_m}} + s_{t,b} \frac{g_4 - g_2 + \frac{(g_4 - g_3)\, s_{t_m}}{d_{t_0} - s_{t_m}}}{d_{t_0}},$$

wobei für

$$s_{t_m} = s_0 \frac{b}{760\left[1 + a\left(\frac{1}{2} t + \frac{1}{2} t_0\right)\right]}$$

und für

$$s_{t,b} = s_0 \frac{b}{760(1+at)}$$

zu setzen ist.

2. $$D_{v\,(t_1,b_1)} = (V - v)_{(t_1,b_1)},$$

a) Ermittlung von V_{t_1,b_1}.

$$V_{t_0,b} = \frac{(g_4 - g_2) + l}{d_{t_0}},$$

$$V_{t_1,b_1} = V_{t_0,b} \frac{1 + jt_1}{1 + jt_0}.$$

b) Ermittlung von v_{t_1,b_1}.

$$v_{t_m,b} = \frac{l}{s_{t_m}},$$

$$v_{t_1,b_1} = v_{t_m,b} \frac{b(1 + at_1)}{b_1(1 + at_m)},$$

$$D_{v\,t_1,b_1} = (V - v)_{t_1,b_1},$$

$$D_{v\,0\cdot 760} = (V - v)_{t_1,b_1} \frac{b_1}{760(1 + at_1)}$$

$$= \frac{b_1}{760(1 + at_1)} \left[\frac{1 + jt_1}{1 + jt_0} \, \frac{(g_4 - g_2) + l}{d_{t_0}} - \frac{l}{s_{t_m}} \, \frac{b(1 + at_1)}{b_1(1 + at_m)} \right].$$

Es ergibt sich somit für Z folgende Formel:

$$Z = \frac{\frac{22412}{2}(g_2 - g_1) - l + s_{t,b} \frac{(g_4 - g_2) + l}{d_{t_0}}}{\frac{b_1}{760(1 + at_1)} \left[\frac{1 + jt_1}{1 + jt_0} \, \frac{(g_4 - g_2) + l}{d_{t_0}} - \frac{l}{s_{t_m}} \, \frac{b(1 + at_1)}{b_1(1 + at_m)} \right]},$$

worin $l, s_{t,b}$ und s_{t_m} die in der Ableitung fixierten Werte besitzen.

V. Theorie der fraktionierten Diffusion zwecks rationeller Durchführung der Diffusionen.

Aus der Gleichung der kinetischen Gastheorie

$$E_k = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{3}{2} PV$$

ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Translationsbewegung der Moleküle umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihrer Masse und direkt proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des Gases ist. Entsprechend ist auch die Geschwindigkeit, mit der ein Gas durch

eine poröse Membran aus einer Mischung ins Vakuum diffundiert, proportional der Grösse $\sqrt{p:M}$, worin p den Partialdruck des diffundierenden Gases bedeutet, so dass für eine Gasmischung aus den Molekülen M_1 und M_2 infolge Diffusion durch eine Membran eine Anreicherung der leichteren Komponente M_1 in der diffundierten Gasmischung im Verhältnis $\sqrt{M_2:M_1}$ stattfindet. Wird diese in bezug auf das leichtere Glied angereicherte Gasmischung einer nochmaligen Diffusion unterworfen, so findet eine abermalige Anreicherung der leichtern Komponente im Verhältnis $\sqrt{M_2:M_1}$ statt, so dass die Anreicherung bezogen auf die Zusammensetzung der anfänglichen Mischung $(\sqrt{M_2:M_1})^2$ beträgt. Nach n Diffusionen ist offenbar der Betrag der Anreicherung des leichtern Gases gegeben durch $(\sqrt{M_2:M_1})^n$. Denselben Effekt erreiche ich weit einfacher nun offenbar auch, wenn ich, anstatt n mal den Bruchteil $1:x$ der jedesmaligen Mischung durch dieselbe Membran diffundieren zu lassen, die anfängliche Gasmischung durch n hintereinandergeschaltete Membranen diffundieren lasse und die Diffusion abbreche, sobald der Bruchteil $1:x^n$ übergegangen ist. Aus diesem Grunde wurden bei den Diffusionen 16 hintereinandergeschaltete Tonmembranen verwendet; die Anwendung einer grösseren Anzahl, durch die der Betrieb entsprechend rationeller durchzuführen gewesen wäre, war leider nicht möglich.

Die verwendeten Tonplatten stellen nun aber keine idealen, unendlich dünnen Diffusionsmembranen dar. Deshalb ist die Ausströmungsgeschwindigkeit der Moleküle aus den Poren nicht gegeben durch

$$v = \sqrt{2g\,\frac{p-p_1}{s}},$$

worin $p - p_1$ den Partialüberdruck im Diffusionsgefäss und s die Dichte des diffundierenden Gases bedeuten. Infolge der Längenausdehnung der Porenkanäle erfolgt vielmehr die Ausströmungsgeschwindigkeit derart, als würde sie bei einer idealen Membran durch einen geringeren Überdruck bedingt.

Der Druckverlust in den Porenkanälen ergibt sich als proportional dem Röhrenumfang U, der Porenlänge L, dem spezifischen Gewicht s des Gases und dem Quadrat der Ausströmungsgeschwindigkeit v, sowie als umgekehrt proportional dem Porenquerschnitt f.

$$p_v = k\,\frac{UL}{f}\,v^2 s = k\,\frac{4L}{D}\,v^2 s,$$

worin D den Porendurchmesser und k einen von der materiellen Ober-

flächenbeschaffenheit der Diffusionskanäle abhängigen Proportionalitätsfaktor bedeuten.

Der manometrisch gemessene Überdruck j in dem Diffusionsgefäss ist nun gleich dem Druck, der sich aus der Ausströmungsgeschwindigkeit v zu $p_d = \frac{v^2}{2g} s$ nach dem Grahamschen Gesetz berechnet, vermehrt um den Druckverlust p_d in der Pore.

$$j = p - p_1 = p_v + p_d = k \frac{4L}{D} v^2 s + \frac{1}{2g} v^2 s.$$

Hieraus ergibt sich die Ausströmungsgeschwindigkeit v zu

$$v = \sqrt{\left(2g \frac{j}{s} \frac{D}{8kgL + D}\right)},$$

welcher Ausdruck für $L = 0$ in das Grahamsche Gesetz übergeht.

Die pro Sekunde ausströmende Menge Q ist, wenn f den Porenquerschnitt und m die Porenzahl der Tonplatte bedeuten,

$$Q = mfs \sqrt{\left(2g \frac{j}{s} \frac{D}{8gkL + D}\right)}$$

gegenüber der bei idealer Diffusionsmembran ausströmenden Menge

$$Q_i = mfs \sqrt{\left(2g \frac{j}{s}\right)}.$$

Es ist somit der Wirkungsgrad einer Tonplatte

$$E = \frac{Q}{Q_i} = \sqrt{\left(\frac{D}{D + 8kLg}\right)}$$

und der Wirkungsgrad der ganzen Apparatur, bestehend aus 16 Diffusionsmembranen

$$E_{16} = \frac{Q_{16}}{Q_i} = \sqrt{\left(\frac{D}{D + 8k16Lg}\right)}.$$

Zwecks Ermittlung dieses Wertes wurde bei Diffusionsvorversuchen Jod völlig durch die Apparatur hindurchdiffundiert, und zwar wurden in drei Minuten vom ersten Auftreten der Joddämpfe nach der Diffusionsapparatur an gerechnet, welcher Moment durch Einleiten des Joddampfes in Schwefelkohlenstoff genau ermittelt werden konnte, bei einer Versuchstemperatur von 220° und einem manometrisch gemessenen Überdruck im Diffusionsraum von (750—52) mm in Schwefelkohlenstoff 4·54 g Jod aufgefangen. Q_{16} ist somit $= \frac{4{\cdot}54}{3 \times 60}$ g.

Bei möglicher Verwendung idealer, unendlich dünner Diffusionsmembranen hätten offenbar in einer Sekunde $Q_i = mf\sqrt{2gjs}\,g$ diffundieren müssen, worin $s = s_0 \frac{p \cdot T_0}{p_0 T}$ zu setzen ist.

Zur Berechnung dieses Wertes von Q_i ist es zunächst notwendig, dass die Werte von m und f bekannt sind. Sie wurden durch mikroskopische Untersuchung der Diffusionsplatten ermittelt, und es ergaben sich als Mittelwerte aus zahlreichen Beobachtungen die Zahl der Poren pro qmm zu 374·1 und der mittlere Durchmesser der Poren zu 0·002 cm, woraus sich unter Identifizierung der Porengänge mit zylindrischen Kanälen die Öffnung der Poren zu $f = 3{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$ qcm und die Zahl der Poren für eine Membran unter Berücksichtigung der durch das Einkitten der Platten für die Diffusion unwirksam gewordenen Teile der Membranenoberfläche zu $3{\cdot}14 \cdot 2{\cdot}8^2 \cdot 10^2 \cdot 374{\cdot}1 = 921\,000$ berechnet. Aus diesen Werten ergibt sich nun für Q_i der Wert 246·17 g und für das Verhältnis $Q_{16} : Q_i$ die Zahl $10246 \cdot 10^{-8}$. Dieser Wert ist, wenn in Betracht gezogen wird, dass für die Diffusion durch 16 Tonplatten die zu diffundierende Porenlänge 16 L ausmacht,

$$E_{16} = \sqrt{\left(\frac{D}{D + 8gk16L}\right)}.$$

Es wird später auf dieses Ergebnis zurückzukommen sein.

Lassen wir ein Gas durch eine Membran diffundieren, so können wir uns die vor der Diffusionsmembran befindliche Gasmenge in Schichten von der Dicke eines Moleküldurchmessers gegliedert denken. Alle Moleküle der vordersten Schicht kommen gleichzeitig zur Diffusion, wobei im Falle einer Gasmischung die leichteren Moleküle einen Vorsprung bekommen und somit zuerst auf der andern Seite der Membran austreten. Die Moleküle der zweiten Schicht kommen etwas später zur Diffusion. Trotzdem werden die leichteren Moleküle dieser Schicht den geringen Vorsprung der weniger rasch wandernden schwereren Moleküle der ersten Schicht bald ein- und überholen können. Hieraus erhellt, dass, wenn nur die Diffusion im geeigneten Moment abgebrochen wird, jenseits der Tonmembran lediglich leichtere Moleküle völlig frei von den vor der Diffusion beigemischten schwereren Komponenten erhalten werden können. Lassen wir die Diffusion länger gehen, so werden bald leichtere und schwerere Moleküle gemeinsam aus der Membran diffundieren und zwar in Mengen, die in umgekehrtem Verhältnis der Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten stehen, allerdings, sofern nicht unter konstantem Druck und Volumen

gearbeitet wird, nur solange, als durch das raschere Ausdiffundieren der leichtern Komponente das Konzentrationsverhältnis vor der Diffusion praktisch nicht gestört wird, da ja durch die Diffusion selbst fortwährend das Konzentrationsverhältnis vor den Membranen und damit auch das Verhältnis der diffundierenden Mengen zu gunsten der schwereren Moleküle geändert wird.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass der Effekt der Diffusion im allgemeinen um so wirksamer sein wird, je bälder nach Beginn der Diffusion der Prozess wieder abgebrochen wird. Es ist leicht einzusehen, dass das erstmalige gemeinsame Austreten von leichteren und schwereren Molekülen dann erfolgt, wenn der Vorsprung, den die schwereren Moleküle aus unserer ersten Molekularschicht haben, eben noch durch die Mehrleistung der mit grösserer Geschwindigkeit begabten leichteren Moleküle der xten Schicht bewältigt wird.

Für die praktischen Versuche ist es nun von grösstem Interesse, zu ermitteln, wann dieser Zustand eintritt, vom Beginn der Diffusion an gerechnet. Experimentell konnte festgestellt werden, dass 87 Sekunden nach der begonnenen Diffusion die erste, äusserst schwache Färbung von Schwefelkohlenstoff am Ende der Diffusionsapparatur eintrat. Diese sehr schwache Färbung dürfte von den zuerst herausdiffundierenden leichteren Molekülen bedingt sein, so dass diese Molekülgattung somit zum Passieren des Diffusionsraums mit 16 Membranen, wobei zu jeder Membran der dahinter befindliche „leere" Raum addiert gedacht ist, 87 Sekunden benötigen.

Es ist nun klar, dass der Weg, den die Moleküle in dieser Zeit beim Durchwandern der Diffusionsapparatur zurückgelegt haben, gleich dem Produkt aus mittlerer Geschwindigkeit der Translationsbewegung mal der Diffusionszeit von 87 Sekunden ist. Ebenso eklatant ist es aber, dass zur Ermittlung der Diffusionsdauern der verschiedenen isotopen Molekülarten nicht der Gesamtweg und die Geschwindigkeit der Translationsbewegung der Moleküle in Frage kommt, sondern lediglich die hiervon in die Längsrichtung der Diffusionsapparatur fallende Komponente, der Weg, um den die Moleküle tatsächlich in der Diffusionsrichtung verschoben werden.

Nach der genialen Theorie der Teilchenverschiebung von Einstein[1]) gilt nun, dass sich bei linearer Änderung des Betrags der mittleren geradlinigen Verschiebung die Zeit, während der die mittlere Verschiebung eines Teilchens verfolgt wird, quadratisch ändert. Es

---

[1]) Ann. d. Physik **17, 549** (1905); **19, 371** (1906).

ist somit der Quotient: quadrierter Betrag der mittleren Verschiebung durch Zeit konstant.

$$\frac{\bar{e}^2}{t} = \bar{c}.$$

Unter den gemachten Voraussetzungen können wir $\bar{e} = 16L$ setzen, worin L die Porenlänge der Membran bedeutet, und t beträgt, wie bereits erwähnt, für die leichteren Moleküle 87 Sekunden. Somit ist die Geschwindigkeit, mit der die mittlere Verschiebung der leichteren Komponente erfolgt, gegeben aus

$$\bar{c} = \frac{16^2 L^2}{87}.$$

Um den Wert von $\bar{c}$ ermitteln zu können, ist es somit notwendig, über die Länge der Porenkanäle sich zu orientieren. Diese kann experimentell festgestellt werden aus den bereits eingeführten Werten m und f für die Zahl der Poren einer Membran und den Porenquerschnitt, sowie dem noch zu ermittelnden Porenvolumen v. Es ist

$$L = \frac{v}{mf}.$$

Um das Porenvolumen zu erhalten, wurden verschiedene Tonplatten gewogen. Hierauf wurden die Membranen etwa 20 Stunden in Wasser gelegt, das während der Gasabgabezeiten auf 70—80° erwärmt wurde, und wurden dann, oberflächlich abgetrocknet, rasch zur zweiten Wägung gebracht. Die Differenz der beiden Wägeresultate ergab unter Berücksichtigung der Dichte des aufgesogenen Wassers das Porenvolumen. Als Mittel aus zehn Bestimmungen ergab sich für dieses der Wert 6·5849 ccm. Unter Berücksichtigung des durch das Einkitten für die Diffusionen unwirksam gewordenen Teils der Membranen berechnet sich L hieraus zu 1·4661 cm, was angenähert gleich der doppelten Dicke der Membranen ist. Setzen wir diesen Wert in die obige Geschwindigkeitsgleichung für die mittlere Verschiebung der leichteren Moleküle ein, so errechnet sich der Wert für $\bar{c}$ zu 6·3244 cm pro Sekunde.

Die Einsteinsche Verschiebungstheorie zeigt, dass die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung, die durch den Wert $\frac{\bar{e}^2}{t} = \bar{c}$ ausgedrückt wird gleich $2\frac{RT}{N}\frac{1}{6 \cdot 3{\cdot}14 r z}$ ist, wenn r der Radius des bewegten kugelförmigen Teilchens und z die Viskosität des Mediums bedeuten, wobei Voraussetzung ist, dass unter den gegebenen Bedingungen

das Stokessche Gesetz Gültigkeit besitzt, d. h. dass der Reibungswiderstand des mit der Geschwindigkeit v bewegten Teilchens gegeben ist durch $W = 6 \cdot 3{\cdot}14 r z v$. Dies trifft nicht mehr zu, wenn die freie molekulare Weglänge l der Moleküle des Mediums und der Radius r des bewegten kugelförmigen Systems von der annähernd gleichen Grössenordnung sind, was der Fall ist, wenn das Medium durch ein Gas dargestellt wird.

Cunningham konnte zeigen, dass für gasförmige Medien der Reibungswiderstand durch den Ausdruck

$$\frac{6 \cdot 3{\cdot}14 r z v}{1 + 1{\cdot}63 \frac{l}{r} \frac{1}{2 - n}}$$

gegeben ist, in dem n das Verhältnis der Zahl der elastischen Stösse zur Gesamtzahl der Stösse bedeutet. Führen wir diesen Wert in die obige Formel ein, so resultiert ein Ausdruck, der die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung in einem Gas fixiert.

$$\frac{\bar{e}_2}{t} = 2 \frac{R T}{N} \frac{1 + 1{\cdot}63 \frac{l}{r} \frac{1}{2 - n}}{6 \cdot 3{\cdot}14 r z}.$$

Ebenso wie nun die Einsteinsche Formel noch gestattet, z. B. die Verschiebung eines Zuckermoleküls in dem Medium Wasser zu ermitteln, so dürfte annähernd diese Cunninghamsche Formel auch ein Mittel an die Hand geben, die Verschiebung von (nicht zu kleinen) Molekülen in einem gasförmigen Medium festzustellen, unter der Voraussetzung, dass diese Moleküle mit Kugeln identifiziert werden können. n ist für diesen Fall gleich 1 zu setzen (zumal Roux ermitteln konnte[1]), dass schon für mikroskopisch kleine Teilchen der Koeffizient n von dem Wert 1 wenig abweichend zu nehmen ist). Die Viskosität z des Gases lässt sich nach der Maxwellschen Gleichung $z = 1/\pi u d l$ durch Geschwindigkeit, Dichte und freie molekulare Weglänge des vorliegenden gasförmigen Mediums ersetzen, wobei die mittlere Geschwindigkeit

$$u = v \sqrt{\frac{8}{3 \cdot \pi}}$$

zu setzen ist, wenn v die nach der Gleichung $\frac{1}{2} M v^2 = \frac{3}{2} P V$ berechnete mittlere quadratische Geschwindigkeit bedeutet. l ist zu er-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 1913.

setzen aus der Clausius-Maxwellschen Gleichung $3{\cdot}14\,N 4 r^2 = \frac{V}{l\sqrt{2}}$, in der der Wert für r als

$$\sqrt[3]{\frac{3B}{4\cdot 3{\cdot}14\,N}}$$

zu setzen ist. B endlich lässt sich aus der Van der Waalsschen Gleichung $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = iRT$ als der 4. Teil der Volumkorrektion b berechnen, indem z. B. im Zusammenhang mit Dumasschen Dampfdichtebestimmungen zwei Reihen zusammengehöriger Werte von p, v, i und T ermittelt werden, so dass zwei in den genannten Werten bestimmte Van der Waalssche Gleichungen resultieren, aus denen die beiden Unbekannten a und b berechnet werden können[1]).

Die auf diese Weise für die Geschwindigkeit der mittleren Verschiebung zu berechnenden Werte besitzen ziemliche Unsicherheiten, die hauptsächlich aus der Identifizierung der Jodmoleküle mit Kugeln resultieren. Da aber auch im übrigen infolge Heranziehens zahlreicher Annäherungsannahmen nicht unbedeutende Fehler den auf dem diskutierten Weg ermittelten Werten anhaften dürften, so wurde vorgezogen, für die vorliegenden Versuche zur Fixierung von $\frac{\bar{e}^2}{t}$ für die leichteren Moleküle den bereits erwähnten Weg der direkten experimentellen Bestimmung von t und $\bar{e}$ einzuschlagen, wobei bei der Feinheit der Farbreaktion des Schwefelkohlenstoffs auf Jod die vor allem in der ungenauen Inrechnungsetzung von $\bar{e}$ bestehenden Unsicherheiten bestimmt kleiner sein dürften als bei der Berechnung nach der Cunninghamschen Formel unter Ergänzung durch Ergebnisse der kinetischen Gastheorie.

Dagegen können die gegebenen Überlegungen dazu verwendet werden, die Verhältnisse der Verschiebungen bzw. der Lebhaftigkeit der Bewegung der Komponenten einer Gasmischung zu ermitteln, wenn einmal die leichtere Komponente als Medium und ein andermal der schwerere Bestandteil als Medium betrachtet wird, da sich hierbei die in der Ungenauigkeit der Ermittlung der einzelnen Werte bestehenden Fehler eliminieren. Wenden wir die Cunninghamsche Gleichung in dieser Weise auf eine Gasmischung an, so ergibt sich, wenn wir die leichteren und schwereren Moleküle bzw. durch die Indizes 1 und 2 unterscheiden, folgendes Gleichungspaar:

---

[1]) Ausgeführte Berechnungen ergaben für B des Jod den Wert 19·4958 ccm.

$$\frac{\bar{e}^2}{t_1} = 2\,\frac{RT}{N}\,\frac{1 + 1{\cdot}63\,\frac{l_2}{2r_1}}{6\,.\,3{\cdot}14\,r_1 z_2},$$

$$\frac{\bar{e}^2}{t_2} = 2\,\frac{RT}{N}\,\frac{1 + 1{\cdot}63\,\frac{l_1}{2r_2}}{6\,.\,3{\cdot}14\,r_2 z_1}.$$

Da nun Isotope dieselbe Zahl von äusseren Elektronen im Atom aufweisen und ihre Kerne durchschnittlich lediglich um 1 *He*-Jon und 2 Elektronen differieren, dürfte das Atom- bzw. Molekülvolumen[1]) von Isotopen mit bereits sehr kompliziert zusammengesetzten Atomkernen, wie solche im Falle Jod vorliegen, gleich gesetzt werden. Da weiter der Radius der Moleküle der 3. Wurzel aus dem Eigenvolumen der Moleküle proportional ist, darf mit noch geringerem Fehler der Radius zweier isotoper Atome gleichgesetzt werden, woraus sich nach der Clausius-Maxwellschen Gleichung auch die Gleichheit der freien molekularen Weglängen für die beiden Isotopen ergibt.

Da weiter für Gase das Verhältnis von freier molekularer Weglänge zu Molekülradius rund den Wert 1000 besitzt, darf in der Cunninghamschen Gleichung, wenn wir sie auf die Verschiebung eines Moleküls in einem gasförmigen Medium anwenden, der Summand 1 ohne grossen Fehler gestrichen werden.

Unter diesen Einschränkungen ergibt sich für das Verhältnis der Zeiten, in denen sich ein leichtes und ein schweres Molekül durch die ganze Diffusionsapparatur verschieben werden, der Betrag

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{z_1}{z_2}.$$

Diese Beziehung ergibt sich auch direkt aus der Cunninghamschen Formel, wenn wir allein die letzte der obigen Einschränkungen treffen, nämlich im Zähler den Summanden 1 gegenüber dem rund 1000mal grösseren Wert $1{\cdot}63\,l : 2r$ zu vernachlässigen. Wir bekommen so

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{l_2 r_2^2 z_1}{l_1 r_1^2 z_2}.$$

Hierin bilden aber nach der Gleichung von Clausius und Maxwell die Produkte aus freier molekularer Weglänge und quadriertem Molekülradius konstante Werte, so dass die Gleichung sich vereinfacht zu

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{z_1}{z_2}.$$

---

[1]) Vor allem bei solchen Isotopen, die nur verschiedene Kernzentren (H_2++ oder He++) besitzen.

Die Viskositäten zweier Gase verhalten sich nun nach Maxwell wie die Produkte aus freier molekularer Weglänge, mittlerer molekularer Geschwindigkeit und Dichte. Da aber auch in diesem Fall mittlere molekulare Weglänge und Dichte im Verhältnis umgekehrter Proportionalität zueinander stehen, ergibt sich das zunächst überraschende Resultat, dass die Viskosität eines Gases unabhängig vom Druck ist, und dass ferner das Verhältnis der Viskositäten zweier Gase durch das Verhältnis der molekularen Geschwindigkeiten der beiden Gase allein bedingt ist.

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{u_1 l_1 d_1}{u_2 l_2 d_2} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}.$$

Die Zeiten, in denen eine quadratische Verschiebung zweier Teilchen mit den Massen M_1 und M_2 um denselben Betrag erfolgt, verhalten sich somit umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Massen. So ergibt sich bei bekanntem t_1 der Wert für die Zeit der mittleren quadratischen Verschiebung um denselben Betrag für die schwereren Moleküle zu $t_2 = t_1 \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$.

Wenden wir das erhaltene Ergebnis auf unsere Jodisotopenmischung an, so können wir für M_1 den Wert 244 als das Molekulargewicht des leichtesten Moleküls und für M_2 bzw. die Werte 260, 256, 252 und 248 setzen[1]). t_1 beträgt 87 Sekunden. Die Verschiebung der 4 schwereren Molekülarten durch die Diffusionsapparatur benötigt somit bzw. 92·7; 91·3; 89·9 und 88·4 Sekunden. Daraus lässt sich nun weiter das wichtige Resultat ziehen, dass (88·4 — 87) Sekunden lang nach der Ankunft der ersten Jodspuren hinter der Diffusionsapparatur nur Moleküle von der Masse 244 ausströmen, (89·9 — 87) Sekunden lang treten nur Dämpfe mit den Molekulargewichten 244 und 248 aus und (92·7 — 87) Sekunden lang kommen keine der schwersten Jodmoleküle in die Vorlage für die Produkte der fraktionierten Diffusion.

Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieser ermittelten Zeiten ist nun, dass die betreffenden Moleküle in der Isotopenmischung in solcher Konzentration vorhanden sind, dass überhaupt in einer verarbeiteten Masse von wenigen Grammen Mengen enthalten sind, die so lange, wie errechnet wurde, die Diffusion unterhalten können. Wäre speziell die leichteste Komponente J 122 in der Mischung äusserst schwach vertreten, so müsste praktisch für M_1 248 gesetzt werden, wodurch natürlich sofort die obigen Zeiten entsprechend kleiner würden.

---

[1]) Wenn wir Moleküle, die durch Zusammentritt verschieden schwerer isotoper Atome entstehen, ausser Betracht lassen.

Aus diesen Gründen handelt es sich nun darum, zu versuchen, wenigstens näherungsweise einige Anhaltspunkte betreff der Konzentration der einzelnen Komponenten in der Mischung zu finden. Es wurde bereits erwähnt, dass aus dem Mischungsgewicht der Jodplejade von rund 127 gefolgert werden muss, was bei der Wahl des Elements zur Zerlegung in Isotope bereits berücksichtigt worden ist, dass die 3 leichteren Komponenten und die 2 schwereren Isotopen, je als Einheit betrachtet, in gleichen Verhältnissen in der Mischung vorliegen. Sollten die Isotopen *J* 122, *J* 124 und *J* 130 nur sehr schwach an dem Zustandekommen der Mischung *J* 126·92 beteiligt sein, so könnte praktisch mit den beiden isotopen Komponenten *J* 126 und *J* 128, die im Verhältnis 1 : 1 zusammengemischt sein müssten, gerechnet werden.

Wie aus dem Schema III meiner letzten Arbeit[1]) ersichtlich ist, sind, radioaktiv gesprochen, die Atome *J* 122, *J* 124, *J* 126 und *J* 128 α-Strahler, während *J* 130 als β-Strahler anzusprechen ist. Es zeigt sich nun, dass in der Reihe der Radioelemente in einer Plejade, die aus α- und β-Strahlern besteht, im Durchschnitt die β-Strahler eine bedeutend kleinere Periode besitzen wie die α-Strahler, und sich daher auch in bedeutend geringerem Masse akkumulieren. Daher nehmen wir näherungsweise an, dass auch in der Plejade Jod die Komponente *J* 130 ebenfalls nur schwach vertreten ist. Gemäss der Regel von Fajans sind sodann unter isotopen α-Strahlern die schwersten am stärksten vertreten, wobei zu konstatieren ist, dass von 2 α-Strahlern derselben Reihe (*U*1 und *U*2 oder *Th* und *RaTh*, *Jo* und *RaAc*) der schwerere stets sehr beträchtlich über den leichteren überwiegt. Übertragen wir auch diese Verhältnisse auf die Jodplejade, so muss die Konzentration der 4 α-Komponenten von *J* 128—Jod 122 abnehmen, und ausserdem muss *J* 128 bedeutend über *J* 124, und *J* 126 bedeutend über *J* 122 überwiegen. Aus diesen Erwägungen heraus können wir, um den Verhältnissen annähernd nahe zu kommen, nun die beiden äussersten Glieder *J* 122 und *J* 130 ausser Betracht lassen für die Herstellung unserer Normalmischung, und von schwereren Molekülen rechnen wir nur mit *J* 128, während wir die beiden leichteren Komponenten *J* 124 und *J* 126 durch einen imaginären Vertreter *J* 125·5 für die Rechnung ersetzen wollen. Die Konzentrationen dieser beiden Jodarten in der Mischung beträgt wegen

$$\begin{matrix}125{\cdot}5 \\ 128\end{matrix} > 127 < \begin{matrix}1 & \sim 2 \\ 1{\cdot}5 & \sim 3\end{matrix}$$

[1]) Physik. Zeitschr. 1920.

bzw. $^2/_5$ und $^3/_5$ für die leichtere und schwerere Ersatzkomponente, in welchem Verhältnis auch die Partialdrucke der beiden Vertreter zueinander stehen.

Setzen wir die erhaltenen Werte 125·5 und 128 für bzw. M_1 und M_2 in die oben aufgestellte Gleichung für t_2 ein, so ergibt sich, dass die Verschiebung der schwereren Komponente durch die Diffusionsapparatur 88·7 Sekunden beansprucht. $(88{\cdot}7 - 87) = 1{\cdot}7$ Sekunden lang strömen somit nur Moleküle vom Gewicht 251 und niederer aus.

Es ergibt sich aus den gegebenen Überlegungen für den Vertreter der leichteren Isotopen des Jods ein relativ hohes Atomgewicht. Dies ist für die Ausführung der Versuche von Vorteil, da für den Fall, dass der Wert 125·5 zu hoch gewählt sein sollte, die Anreicherung, ausgeführt nach der aus dem Wert 125·5 für M_1 berechneten Diffusionszeit, nur in einem besseren Verhältnis als vorausberechnet erfolgen kann. Andererseits trägt das Zusammenfallen des Atomgewichts des Vertreters der schwereren Isotopen mit dem für diese in Betracht kommenden niedersten Wert von 128 dazu bei, dass der unter Auswertung der gefundenen Atomgewichte durch die obige Formel für die Diffusionsdauer errechnete Wert sicher nicht zu niedrig ist, d. h. dass bei Einhaltung dieser Diffusionszeit bestimmt nichts von der schwersten Komponente mit übergeht. Endlich ist durch das relativ hohe Atomgewicht des Vertreters der leichteren Komponenten sehr wahrscheinlich gemacht, dass der für t_1 zu 87 Sekunden ermittelte Wert nicht zu gross ist infolge ungenügender Feinheit der Methode.

Nachdem sich das für die praktische Ausführung der Diffusionsversuche wichtige Resultat herausgestellt hat, dass bei Einhaltung einer Diffusionszeit von 88,7 Sekunden von Beginn der Diffusion an gerechnet mit äusserster Wahrscheinlichkeit eine Mischung in der Vorlage aufgefangen wird, die mindestens ein Mischungsgewicht besitzt, das einen um $\frac{1}{2}(253{\cdot}84 - 251) = 1{\cdot}42$ Einheiten tieferen Wert aufweist als das gewöhnliche Jod, ist noch zwecks Orientierung über die ungefähre Anzahl der auszuführenden Diffusionen zu berechnen, wie gross die Menge Jodes ist, die bei einer Diffusion gewonnen wird. Es soll hier schon betont werden, dass der praktischen exakten Ausführung der Versuche auf Grund der aus den theoretischen Überlegungen gewonnenen Resultate naturgemäss grosse Schwierigkeiten entgegentreten, so dass infolge kleiner vorübergehender Abweichungen der Werte von Druck, Temperatur und Zeit von den bei der Berechnung für diese Daten zugrunde gelegten Werten Komplikationen bedingt werden können. Des-

halb ist nicht zu erwarten, dass das berechnete Verbindungsgewicht des diffundierten Jodes tatsächlich einen, verglichen mit dem gewöhnlichen Jod, um 1·42 Einheiten kleineren Wert ergibt. Aber immerhin wird im Minimum mit 50—75% dieses Effektes gerechnet werden dürfen. Ebenso steht zu erwarten, dass die zu berechnende maximale Ausbeute einer Diffusion praktisch im Durchschnitt nicht erreicht werden wird, weshalb die Zahl der angestellten Versuche grösser gewählt werden muss als berechnet werden wird.

Es wurde weiter oben gezeigt, dass die pro Sekunde aus dem Diffusionsapparat strömende Menge Jodes gegeben ist durch die Beziehung:

$$Q = mfs\sqrt{\left(2g\,\frac{j}{s}\,\frac{D}{D+8gk16L}\right)}.$$

Die Grösse des Widerstandskoeffizienten $8gk16L$ bzw. der konstante Wert

$$E_{16} = \sqrt{\frac{D}{D+8gk16L}}$$

wurde experimentell ermittelt und zwar zu $10246 \cdot 10^{-8}$. Als Molekulargewicht kommt $M = 251$ in Betracht. Da die Diffusionen nicht unter konstantem Druck erfolgten, sondern infolge Ausdehnung der diffundierenden Dämpfe vom Volumen v auf das $3v$ unter für die leichteren Moleküle während der Diffusion sich kontinuierlich änderndem Druck, so ist für j das Mittel aus dem ersten und letzten Überdruck, die sich wie 3 : 1 verhalten, in Rechnung zu bringen. Der Partialdruck der leichteren Komponente beträgt, wie bereits oben ausgeführt wurde, $^2/_5$ des Gesamtdrucks. Als Diffusionszeit wurden 1·5 Sekunden in Rechnung gesetzt.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergibt die Auswertung der Daten für Q in 1·5 Sekunden den Wert 11·7 mg, so dass rund 100 Diffusionen nötig sein werden, um 1 g Jod vom Mischungsgewicht 125·5 zu erhalten.

VI. Apparatur und Methode der Diffusionsversuche.

Die Apparatur, mit der die Diffusionen ausgeführt wurden, gliedert sich, wie aus der beigegebenen schematischen Fig. 2 ersichtlich ist, in drei Teile: den Verdampfungsraum rechts, den Diffusionsraum in der Mitte und die Vorlagen auf der linken Seite. Die ganze Apparatur musste wesentlich einfacher und kleiner und dementsprechend mit bezüglich der Diffusionsdauer für die leichtere Komponente geringerem

Wirkungsgrad ausgeführt werden, als ursprünglich geplant war, und zwar vor allem deshalb, weil die Kosten der Apparatur durchweg den Voranschlag um das 2—3fache überstiegen. Die zahlreichen notwendigen Abänderungen und Fehlversuche, die den Abschluss der Versuche stark verzögerten, bitte ich der Kürze wegen übergehen zu dürfen.

Der Verdampfungsraum bestand in einem Blechkasten mit ausziehbarer Ober- und Vorderwand, der allseitig mit 3 mm starker Asbestpappe ausgelegt war. In dieses Luftbad, das von innen mittels Nickelin-

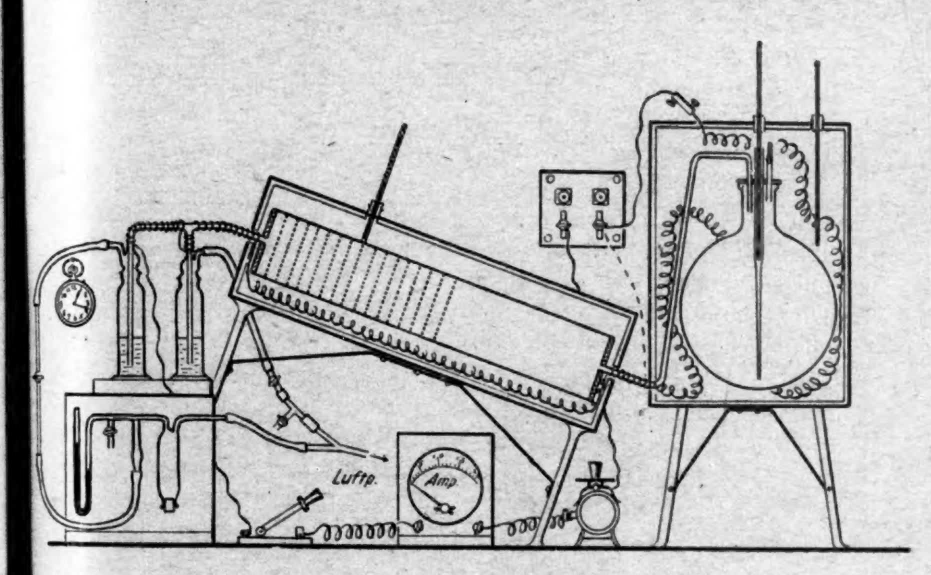


Fig. 2.

drahtspiralen elektrisch geheizt werden konnte, wurde der Verdampfungsrundkolben mit kurzem, etwa 7 cm langem Hals und 5 l Inhalt eingesetzt. Durch eine mittels eines Kittes aus Schwerspatpulver und Wasserglas abgedichtete und aufgekittete Tonplatte führten nach dem Kolbeninnern drei Glasröhren. Die eine, am untern Ende kapillar ausgezogene Röhre reichte bis nahe zum Boden des Kolbens; sie diente dem Einleiten von getrockneter Luft, sowie zum Einsetzen eines Thermometers. Die zweite Röhre ermöglichte das Einfüllen von Jod, sowie den Anschluss eines Quecksilbermanometers zur Druckmessung. Die dritte Röhre endlich diente zur Ableitung der Joddämpfe. Sie wurde derartig gebogen, dass ihr äusseres Ende zu einer im untern Teil der linken

Seitenwand befindlichen Öffnung herausgeführt und in eine zum Diffusionsrohr führende Röhre eingefügt werden konnte.

Den Diffusionsraum bildete wieder ein mehr länglich ausgebautes Luftbad, das ebenfalls mittels Joulescher Wärme erhitzt wurde. Den Hauptbestandteil dieses Teils der Apparatur bildete eine Glasröhre von 64 mm Durchmesser und 30 cm Länge, in deren letzten $^2/_3$ 16 Tonmembranen, die durch 24stündige Behandlung mit verdünnter Salzsäure, 10stündiger Behandlung mit verdünnter Natronlauge, gründlichem Auswaschen mit fliessendem Wasser und Auskochen mit destilliertem Wasser gereinigt worden waren, eingekittet wurden, und zwar mittels des bereits erwähnten Kittes aus Schwerspatpulver und Wasserglas, der sich bei langsamem Auftrocknen als sehr haltbar erwies.

Ein zuerst angewandter Kitt aus Bleiglätte und Glycerin erwies sich als ungeeignet, da er, sofern nicht genau die Menge Bleiglätte, die zur Bildung der unbekannten chemischen Verbindung zwischen Blei und Glycerin in dem Kitt notwendig ist, verarbeitet wurde, beim Erhitzen Risse bekam und unter Bildung von metallischem Blei Zersetzungen einging, was sich schon aus der gelben Färbung beim Auftrocknen statt einer grünen beim Trocknen des Kittes mit richtigem Bleiglättegehalt zeigte.

Da die Jenaer Glaswerke auf die Herstellung von Glasröhren von den angegebenen Dimensionen des Diffusionsrohrs nicht eingehen konnten, und Porzellan- oder Quarzröhren des unerschwinglich hohen Preises wegen überhaupt nicht in Betracht kommen konnten, musste eine Diffusionsröhre aus gewöhnlichem Glas verwendet werden, und der Effekt war, dass jede Röhre ausnahmslos schon beim ersten noch so sorgfältig vorgenommenen Erhitzen kreuz und quer in Stücke ging. Ich bestrich daher die Röhre zunächst äusserlich völlig mit konzentrierter Wasserglaslösung. Nach erfolgtem Trocknen wurde die ganze Röhre mittels eines sehr dünnflüssigen Kittes aus Schwerspat und Wasserglas mit äusserst dünnen Fetzen von völlig mit Wasserglas getränktem Asbest, die durch feine Zerteilung von Asbestpappe erhalten worden waren, beklebt. Nach dem Trocknen wurde diese Operation mehrmals wiederholt, und das derart präparierte Rohr zeigte sich den hohen Temperaturen von 220° bzw. 250° Anfangstemperatur gewachsen.

Die Enden der Diffusionsröhre wurden mit zwei Tonmembranen, die mit dem Wasserglaskitt inwendig abgedichtet worden waren und je eine Zu- bzw. Ableitungsröhre aus Glas für die Dämpfe enthielten, verschlossen. Die Ableitungsröhre ging ausserhalb des Luftbads in

ein horizontal gelagertes T-Rohr[1]) über, dessen beide übrige Enden mit den Zuleitungsröhren zweier Waschflaschen verkittet wurden. Das ganze Rohrsystem wurde, wie auch die Verbindungsröhre von Verdampfungs- und Diffusionsraum, zwecks Vermeidung von Sublimation der Joddämpfe durch Drahtwicklung elektrisch geheizt.

Die Waschflaschen wurden bis zu etwa $^2/_5$ Höhe mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff beschickt und ihre Ableitungsröhren je an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch diese Anordnung war es ermöglicht, auch während der Diffusionen die Pumpen arbeiten zu lassen, um vor allem zwecks völliger und rascher Entfernung der letzten Jodanteile eines Versuchs aus der Diffusionsröhre beständig einen Luftstrom durch die Kapillare des Verdampfungskolbens und die Diffusionsröhre zu saugen.

Die Joddämpfe, die bei dieser Anordnung durch den Schwefelkohlenstoff perlen mussten, lösten sich in demselben auf und zwar bei nicht zu grosser Konzentration der sich bildenden Jodlösung, was durch öfteres Austauschen der gebildeten Lösung mit frischem Schwefelkohlenstoff erreicht wurde, ohne Substanzverlust in die Pumpen, in die der praktisch allein verdampfende Schwefelkohlenstoff allmählich abdestillierte. Es erscheint zunächst sehr riskiert, die 220° heissen Joddämpfe in den sehr leicht entzündlichen Schwefelkohlenstoff hineinsublimieren zu lassen. Aber eine einfache Rechnung unter Inbetrachtziehung der grossen Verdampfungswärme des Schwefelkohlenstoffs und der relativ kleinen Sublimationswärme des Jods, sowie der spezifischen Wärmen von Schwefelkohlenstoff, Jod und Luft und der Versuchstemperatur zeigt, dass sich der Schwefelkohlenstoff unter den gegebenen Bedingungen abkühlen muss. Und in der Tat zeigten die Glaswände der Vorlagen meist Temperaturen von 0° oder wenig darüber. Durch abwechselndes Pumpen an der einen oder andern Vorlage wurden die Joddämpfe in diese oder jene dirigiert, wobei durch schwächeres Pumpen an der eben nicht im Betrieb befindlichen Vorlage ein Aufsteigen der darin befindlichen Lösung verhindert wurde. Die kurze erste und somit leichte Fraktion jedes Versuchs wurde in die weiter abstehende linke Vorlage, die mittlere und letzte Fraktion in die rechts vorn befindliche Vorlage geleitet, so dass in die erste Fraktion unmöglich Teile der schwereren Nachfraktionen gelangen konnten.

Manometer, Ampèremeter, Rheostat, Thermometer und Uhr dienten

[1]) In dem beigegebenen Schema ist die T-Röhre der Übersichtlichkeit wegen senkrecht gestellt.

zur Regulierung der Druck-, Temperatur- und Zeitverhältnisse. Ausserdem war es möglich, den Verdampfungsraum aus dem Stromkreis auszuschalten.

Vor Beginn jeder Versuchsreihe, die der herrschenden Stromverhältnisse wegen nachts ausgeführt werden mussten, erfolgte das Heizen allein der Diffusionsröhre auf 250° Luftbadtemperatur. Nach 60 Minuten wurde sodann unter gleichzeitiger Evakuierung der Apparatur bei geschlossener Kapillare des Rundkolbens auf 52 mm Quecksilberdruck, welches Vakuum nach langwierigen Versuchen betreff der Dichtigkeit der ganzen Apparatur erhalten werden konnte, der Verdampfungsraum mit in den Stromkreis eingeschaltet und die Temperatur in dem Diffusionsbad auf 220° eingestellt und darauf während aller folgenden Versuche konstant gehalten. Der Verdampfungsraum wurde solange im Stromkreis belassen, bis der Druck in demselben (um die Apparatur nicht übermässig zu belasten) 750 mm betrug. Anfänglich wurden die Druckverhältnisse manometrisch festgestellt, durch Anschluss eines einfachen Quecksilbermanometers an die Einfüllröhre des Verdampfungskolbens; später liess sich der notwendige Druck weniger umständlich aus der Färbung der Dämpfe in dem Verbindungsrohr Dampfraum-Diffusionsraum ermitteln; auch trat dieser Zustand regelmässig 12·5 Minuten nach Beginn des Heizens des Dampfraumes ein.

Nun wurde die Heizung des Dampfraumes abgestellt und die Pumpe an der Vorlage für die erste Fraktion durch Schliessen des Sicherheitshahnes des Manometers und Öffnen des Hahnes, der in die Leitung Manometer-Vorlage geschaltet war, in Betrieb gesetzt. Nach genau 88·5 Sekunden wurde die zweite Pumpe an der andern Vorlage voll eingeschaltet und die Leistung der Pumpe an der ersten Vorlage durch teilweises Öffnen des Sicherheitshahnes am Manometer auf den Betrag reduziert, der zur Kompensation des Unterdrucks in der Apparatur notwendig war. Gleichzeitig wurde der Zugang zur Kapillarröhre des Verdampfungskolbens für den Lufteintritt freigegeben. Diese zweite Saugeperiode dauerte 18 Minuten, wonach, nach eventueller Nachfüllung von Jod während der zweiten Saugeperiode in den Rundkolben, der nächste Versuch eingesetzt werden konnte unter Verschluss der Kapillare, Heizung des Verdampfungsraums und Evakuierung des ganzen Systems auf 52 mm. Die Lösungen der Vorlagen wurden von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefelkohlenstoff ersetzt.

VII. Prüfung der verwendeten Substanzen und Materialien auf ihre Reinheit.

Zu den Dampfdichtebestimmungen wurde zunächst chemisch reines, doppelt sublimiertes Jod, das beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand gab, verwendet. Die Werte 1—10 der Tabelle am Schluss der Arbeit fixieren die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Etwa 500 g dieses Jodes wurden sodann einer dritten Sublimation aus einem gründlich gereinigten Glasrundkolben durch eine elektrisch geheizte Glasröhre in eine im untern Teil mit Wasser gekühlte Vorlage unterworfen, wobei die ersten und letzten Übergänge von der mittleren Hauptfraktion getrennt aufgefangen wurden. Mit dieser wurden zwei weitere Dampfdichtebestimmungen ausgeführt. Ihre Werte, 11 und 12 in der Tabelle, liegen in dem Intervall der 10 ersten Bestimmungen mit doppelt sublimiertem Jod.

Die Bestimmungen 13 und 14 wurden mit aus chemisch reinem Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem, dreifach sublimiertem Jod, 15 und 16 mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem und unter völligem Abdampfen des Lösungsmittels auskristallisiertem Jod ausgeführt. Auch diese Werte fallen in das Intervall der Werte 1—10, zugleich eine Probe auf die Reinheit des als Vorlagematerial verwendeten Schwefelkohlenstoffs.

Endlich wurden noch 4 Werte der Dampfdichte mit dreifach sublimiertem Jod, das bzw. vor und nach Ausführung der fraktionierten Diffusionen durch die Diffusionsapparatur hindurchgepumpt worden war, ermittelt. Die Übereinstimmung dieser Bestimmungen 14—20 mit den vorhergehenden ist ausser für die Reinheit des verwendeten Jods zugleich ein Beleg dafür, dass das Jod während der Diffusionen keinen verunreinigenden Einflüssen unterworfen wurde.

Zur weiteren Prüfung des Schwefelkohlenstoffs wurde eine bestimmte Menge desselben auf dem Uhrglas verdampft; es blieb kein Rückstand. Sodann wurden zwei Proben Schwefelkohlenstoff mit einer abgewogenen Menge Jod beschickt. Nach dem völligen Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Jod nachgewogen. Die eingetretenen Gewichtsverluste von 0·8 und 1·4 mg, d. h. von bzw. 0·29 % und 0·22 % sind auf Konto des schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblichen Sublimationsdrucks des Jods und auf dessen leichte Löslichkeit in indifferenten Gasen (Luft) zu setzen.

Glas wird unter der Arbeitstemperatur von 220° von Jod nicht angegriffen. Zwei Dumaskolben, die Proben der zur Diffusionsapparatur

verwendeten Glasröhren enthielten, wurden mit Jod beschickt und zugeschmolzen, 6- bzw. 5mal 4 Stunden im Luftbad auf 220° erhitzt und sodann wieder von Jod gereinigt. Die Wägungen vor und nach der Operation ergaben 30·9834 g und 30·9831 g bzw. 39·1201 g und 39·1199 g. In derselben Weise wurden 3 Proben der bei 220° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Tonmembranen mit bzw. 0·8060 g, 0·5426 g und 0·1607 g in zugeschmolzenen Glasröhren behandelt. Die Wägungen nach der Reinigung von Jod durch 24stündiges offenes Liegenlassen bei Temperaturen zwischen 0 und 220° ergaben 0·8060 g, 0·5428 g und 0·1606 g. Analogen Operationen unterworfene Proben des verwendeten Kittes aus Schwerspatpulver und Wasserglas zeigten Gewichtsdifferenzen von 0·7232—0·7245 g, 0·8256—0·8254 g, 0·3109 — 0·3108 g und 0·4519—0·4520 g.

VIII. Versuchsergebnisse.

Dumassche Dampfdichtebestimmungen wurden zunächst 10 mit doppelt sublimiertem Jod ausgeführt. Die erhaltenen Werte liegen ausnahmsweise zu hoch und schwanken, verglichen mit dem Wert 126·92, wie aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich ist, in ihren Abweichungen vom normalen Wert von + 1·50% bis + 2·47%, so dass, untereinander verglichen, die extremsten Werte um 0·97% auseinander liegen. Die berechnete mittlere Abweichung macht 2·04% aus. Die folgenden 5 Wertepaare, die mit bzw. 3fach sublimiertem Jod, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiertem Jod, aus Schwefelkohlenstoff unter völligem Abdampfen des Lösungsmittels auskristallisiertem Jod und aus vor und nach den fraktionierten Diffusionen völlig diffundiertem Jod erhalten wurden, liegen in dem Intervall der 10 ersten Bestimmungen und ergeben einen mit dem obigen Mittel gut übereinstimmenden Mittelwert von 126·92 + 1·94% für das Verbindungsgewicht des Jods, so dass sich die mittlere Abweichung der 20 Bestimmungen mit *J* 126·92 auf + 1·99% beläuft.

Wie bereits erwähnt und wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, ergaben sämtliche Bestimmungen ausnahmslos zu hohe Werte für das Verbindungsgewicht des Jods. Diese Tatsache stimmt überein mit Ergebnissen, die V. Meyer, H. Biltz u. a.[1]) bereits früher mit Joddampf erhielten. Eine neuere, exakte Arbeit über die Dissoziation des Joddampfs von Starck und Bodenstein[2]) zeigt nun, dass Joddampf

---

[1]) Vgl. hierüber Handb. d. anorg. Chemie IV, 2; 358.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 961 (1910).

bei rund 500° Dichten besitzt, die mit dem theoretischen Wert übereinstimmen, während mit steigender Temperatur eine fortschreitende Dissoziation der J_2-Moleküle in J-Atome aus der Abweichung der experimentell gefundenen Dampfdichten vom theoretischen Wert zu konstatieren ist. Die vorliegenden Versuche wurden nun bei um 300 bis 250° tieferen Temperaturen, verglichen mit der Temperatur der normalen Dichte, ausgeführt, und die erhaltenen Resultate fallen ganz in die Richtung, die die Starck-Bodensteinschen Untersuchungen betreffend die Änderung der Joddampfdichten mit der Temperatur herausstellten: Zunahme der Werte mit abnehmender Temperatur. Das weitere Anwachsen der Dampfdichten des Jods bei tieferen Temperaturen als 500° ist nun zweifelsohne auf eine weitergehende Polymerisation der Jodmoleküle J_2 zu J_4-, J_6- oder J_8-Komplexen zurückzuführen, wie ja auch Phosphor zunächst P_4-Moleküle oder Schwefel nahe über

Ergebnisse der Dampfdichtebestimmungen.

	D_m	log D_v	t_1	Z	% Abweichung	Jodart
1	0·6636	76027	211·0	129·15	1·76	doppelt sublim.
2	0·9851	93249	208·4	128·96	1·61	„ „
3	0·6470	74714	205·7	129·78	2·25	„ „
4	1·0074	94103	267·1	129·31	1·88	„ „
5	0·9700	92267	283·0	129·88	2·33	„ „
6	0·6976	78171	283·0	129·23	1·82	„ „
7	0·7026	78231	283·0	129·97	2·40	„ „
8	1·3707	07223	198·0	130·06	2·47	„ „
9	1·6449	15183	212·0	129·95	2·39	„ „
10	1·2687	04284	216·5	128·82	1·50	„ „
11	0·8315	85712	268·0	129·48	2·02	3fach sublim.
12	1·1143	98522	282·0	129·19	1·79	„ „
13	0·9426	90902	220·0	129·97	2·40	umkristallis.
14	1·4934	11126	218·0	129·53	2·06	„
15	1·5379	12339	210·0	129·72	2·21	auskristallis.
16	1·1985	01741	217·0	129·03	1·66	„
17	1·2941	05092	206·0	128·97	1·62	diffundiert
18	1·2048	01922	212·0	129·17	1·77	„
19	1·3300	06308	259·6	128·89	1·55	„
20	1·4024	08283	208·7	129·82	2·32	„
21	1·3314	06503	202·1	128·61	1·23	fraktioniert
22	0·6475	75230	207·0	128·35	1·13	„
23	0·7134	79188	206·4	129·09	1·71	„
24	0·9648	92355	209·9	128·93	1·58	„
25	1·1164	98832	208·9	128·52	1·26	„
26	1·1168	98948	212·0	128·22	1·02	„
27	0·9422	91406	207·8	128·69	1·39	„

Mittel aus 1—10 . . . . 2·04
„ „ 11—20 . . . . 1·94
„ „ 1—20 . . . . 1.99
„ „ 21—27 . . . . 1·33

der Siedetemperatur teilweise S_8-Moleküle bildet. Die durchweg zu hohen Werte für die Dampfdichten des Jods dürften auf teilweise Polymerisation zurückzuführen sein. Es ist aber ohne weiteres einleuchtend, dass diese bestehende Komplikation der Verhältnisse für die vorliegenden Versuche belanglos ist, da zu erwarten ist, dass der Grad dieser Polymerisation unter gleichen Bedingungen für gewöhnliches Jod und für das fraktionierte Jod derselbe sein dürfte, so dass, da es sich lediglich um den Nachweis einer vorhandenen oder nicht vorhandenen Differenz der Verbindungsgewichte handelt, die Abweichungen nicht störend wirken dürften.

Betreffend die Diffusionsversuche wurde bereits erwähnt, dass bei der praktischen Durchführung derselben kleine Änderungen von Temperatur, Diffusionsdauer und Vakuum und Überdruck vor allem infolge zeitweisen Undichtwerdens der Apparatur an dieser oder jener Stelle schwer zu vermeiden sind, so dass in Anbetracht dessen, dass auch den aus theoretischen Überlegungen resultierenden Grundlagen der Diffusionen zahlreiche Näherungsannahmen zugrunde liegen, der Effekt ein bedeutend geringerer sein wird. Tatsächlich waren auch nach den ersten 50 Diffusionen nicht die theoretisch berechnete Menge von 50mal 11·7 mg, sondern nur 0·384 g als erste Fraktion übergegangen, ein Wert, der als mit dem theoretisch berechneten unter den obwaltenden Umständen gut übereinstimmend bezeichnet werden kann. Im ganzen wurden 768 Diffusionen ausgeführt, und die Gesamtmenge des so erhaltenen Jodes betrug 4·32 g. Diese Menge wurde dann völlig zur Ausführung von Dampfdichtebestimmungen verwendet, wobei, um trotz der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge eine möglichst grosse Zahl von Werten zu erhalten, das Jod aus den Dumaskolben wieder ausgelöst, auskristallisiert und zu neuen Bestimmungen verwendet wurde. So war es möglich, im ganzen 7 Bestimmungen, 21—27 der tabellarischen Zusammenstellung, auszuführen.

Die Tabelle zeigt, dass die 2 höchsten erhaltenen Werte zusammenfallen mit den niedersten Werten, die mit J 126·92 erhalten worden waren, und dass die 5 übrigen Werte alle ausserhalb des Intervalls der 20 ersten Bestimmungen liegen. Die mittlere Abweichung der Mischgewichte des fraktionierten Jods vom Normalwert des gewöhnlichen Jods beträgt + 1·33% gegenüber den entsprechenden Beträgen von 2·04% für die 10 ersten Bestimmungen, von 1·94% für weitere 10 Bestimmungen und von 1·99% als dem Mittelwert aus allen 20 Bestimmungen mit gewöhnlichem Jod. Somit liegt der Durchschnitt des Mischgewichtes des fraktionierten Jods um 0·66% tiefer als das Ver-

bindungsgewicht der Plejade Jod des periodischen Systems. Aus diesen Daten der vorläufigen Versuche lässt sich bis zur Erledigung einer weiteren, genaueren und definitiven Beweisführung auf jeden Fall mit ziemlicher Bestimmtheit die Schlussfolgerung ziehen, dass es gelungen ist, aus der Jodplejade eine Jodisotopenmischung mit einem im Mittel um 0·66% geringeren Verbindungsgewicht abzufraktionieren, wodurch das Jod als Isotopenmischung aus der Reihe der homoatomaren Elemente ausscheidet. Ausserdem ist durch die Versuche die Möglichkeit der Isotopentrennung durch fraktionierte Diffusion im Gaszustand experimentell belegt.

Es darf erwähnt werden, dass die begonnenen Versuche fortgeführt werden können, da die Kommission der Van't Hoff-Stiftung zur Fortsetzung der Versuche in liebenswürdigster Weise die Mittel aus der von ihr verwalteten Stiftung zur Verfügung stellte, wofür ich der genannten Kommission bereits an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausdrücken möchte.

Vorliegende Arbeit wurde vom Oktober 1919 bis März 1920 im Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt. Für die Zwecke der Arbeit standen mir Mittel aus der „Stiftung der chemischen Industrie für die chemischen Institute der Technischen Hochschule Stuttgart" zur Verfügung. Herrn Professor Dr. Grube spreche ich für die Überlassung derselben, sowie für das stets fördernde Interesse, das er an der Arbeit genommen hat, meinen verbindlichsten Dank aus.

Ausserdem bin ich meinem Kommillitonen, Herrn Dipl.-Ing. L. Baumeister, für die Anfertigung der beiden schematischen Darstellungen und meiner Braut für die Erledigung der schriftlichen Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Stuttgart, März 1920.

Nachschrift zu dem Beitrag: Über die Ziele und Möglichkeiten einer Analyse der Absorptionsspektren

von J. Lifschitz (s. S. 1.)

Nach Niederschrift vorstehender Abhandlung (S. 1ff.) ist dem Verfasser die ausführliche Darstellung der Arbeiten von V. Henri im Original zugekommen. Herr Henri hat danach bei einer grossen Zahl organischer Verbindungen eine Reihe höchst bemerkenswerter Gesetzmässigkeiten bezüglich der Verteilung der Banden im Absorptionsspektrum festgestellt, die bisher nur in vereinzelten Fällen, speziell bei Gasen aufgefunden worden sind, und zwar konnte dieser Erfolg an Spektren flüssiger Stoffe erzielt werden.

Die erste der in vorstehender Abhandlung umrissenen Aufgaben scheint sich damit ihrer Lösung zu nähern. Die Absorptionsspektren bestehen danach aus Serien äquidistanter Banden, für die eine Serienformel des Typus:

$$\nu = \nu_0 + na + mb,$$

wo m und n ganze Zahlen sind, gilt. Dies Resultat ergibt sich sowohl aus den Messungen an Dämpfen durch frühere Autoren als auch aus Henris Messungen an Flüssigkeiten. Wir konnten selbst die gleichen Resultate bei Messungen am Osmiumtetroxyd z. B. erhalten. Über diese und weitere Versuche wird später berichtet werden.

Aber auch die Deutung der Serienkonstanten a und b wird nach den Messungen Henris möglich. Die Distanz zweier Banden in Frequenzeinheiten ist einfach gleich der Frequenz einer gewissen infraroten Bande desselben Stoffes, wie das schon nach Balys Studien wahrscheinlich, nach den neuen Messungen Henris direkt erwiesen erscheint.

Die weitere Diskussion dieses Tatsachenmaterials und eigener Versuche in derselben Richtung, die uns seit längerer Zeit beschäftigten, wird gesondert erfolgen. Die endgültige Bestätigung dieser Gesetze dürfte einen Wendepunkt in der gesamten Entwicklung der Absorptionsspektroskopie bezeichnen. Bei der Niederschrift vorstehender Abhandlung, die völlig unabhängig von den Darlegungen Henris entstand, vermochten wir auf Grund des damals vorliegenden eigenen und fremden Materials noch keine Diskussion jener Verhältnisse zu geben.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität
im Mai 1920.

Bücherschau.

Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften, der chemischen Zusammensetzung, dem Gefüge und der Vorbehandlung von Eisen und Stahl. Zweite verbesserte Auflage; von Hans v. Jüptner. Leipzig, Arthur Felix. Sammlung technischer Forschungsergebnisse. Bd. II, 172 Seiten.

Im 1. Kapitel werden zunächst empirische Formeln für den Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt der Stähle und ihrer Festigkeit angegeben, dann die Sauveursche Theorie, ihre experimentelle Prüfung, der Einfluss weiterer Bestandteile, der Einfluss der thermischen Behandlung, Beobachtungen über Fliessgrenze, Bruchdehnung, Kontraktion und deren Veränderung durch thermische Behandlung besprochen. Das 2. Kapitel handelt vom Einfluss der Korngrösse und ihrer Abhängigkeit von der Glühbehandlung, dem Unterschied von körnigem und blättrigen Perlit, dem Einfluss der mechanischen Bearbeitung (Tammann), der Veränderung der mechanischen Eigenschaften kalt bearbeiteten Stahls nach dem Erwärmen (Tammann) dem Einfluss der Temperatur auf die Festigkeitseigenschaften. Das 3. Kapitel bringt die Methoden der Härtebestimmung, und den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Vorbehandlung und zwischen Brinellhärte, sowie einige in der Praxis angewandte Härteskalen. Das 4. Kapitel handelt von Blaubruch und Altern des Eisens. Im 5. Kapitel wird der Inhalt des Buches kurz zusammengefasst. Der Anhang bringt experimentelles Material, auf Grund dessen der Verfasser des Buches im Jahre 1895 Formeln für die Berechnung der mechanischen Eigenschaften aus der Zusammensetzung des Eisens aufgestellt hat. Das Buch enthält in jedem Kapitel eingehende experimentelle Belege und zahlreiche Literaturangaben.

Falcke.

Die Festigkeitseigenschaften der Metalle mit Berücksichtigung der inneren Vorgänge bei ihrer Deformation von Hans v. Jüptner. Leipzig, Arthur Felix, 1919. Sammlung technischer Forschungsergebnisse, Bd. I, 152 Seiten.

In leicht fasslicher Form beschreibt Jüptner zunächst die heutigen Anschauungen über den Aufbau der festen Stoffe und bespricht dann die durch mechanische Beanspruchung eintretenden elastischen und dauernden Formänderungen und Fliesserscheinungen an den einzelnen Kristallen. Danach geht er über auf das Verhalten pseudoisotroper Körper (Kristallkonglomerate), zu denen die Metalle gehören, gegen Zug und Druck und bespricht die wichtigsten hierauf bezüglichen experimentellen und theoretischen Arbeiten, sowie Methoden der Materialprüfung. Dann kommt er auf andere Arten mechanischer Beanspruchung, bespricht den Begriff der Härte, Zähigkeit, Sprödigkeit sowie die Methoden der Prüfung dieser Eigenschaften, dann die dynamische Beanspruchung der Metalle (Schlagversuche) und vergleicht schliesslich die verschiedenen mechanischen Materialprüfungsverfahren. Im letzten Kapitel werden Dauerversuche und deren Ergebnisse besprochen. Der Inhalt des Buches wird in einer gedrängten Zusammenfassung kurz rekapituliert. Der Zweck des Buches, eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über das Verhalten der Metalle bei ihrer mechanischen Beanspruchung und ihrer wichtigsten Eigenschaften zu geben, dürfte jedenfalls erreicht sein. *Falcke.*

Die Pflege der Chemie in den baltischen Landen von Prof. Dr. P. Walden. 42 Seiten. Baltische Bücherei Bd. 36. Berlin-Steglitz, Fritz Dürtz. Preis M. 2.50.

Das Heft ist ein Sonderabdruck aus der „Festschrift zur Eröffnung der Baltischen Technischen Hochschule zu Riga am 14. Oktober 1918", die wegen der politischen Umstände nicht vollständig hat erscheinen können. Es enthält eine ausführliche Aufzählung der Verdienste der baltischen Chemiker, die in ja der Tat sehr beträchtlich sind, und nennt manchen guten Namen, wie Ostwald, Tammann, C. Schmidt, Grotthus, Claus, Lemberg, Bischoff, Luther und, infolge seiner vielseitigen chemischen Betätigung, auch sehr häufig den Verfasser.

Als Quellennachweis ist das kleine Heft recht wertvoll, weiterer Verbreitung wird wohl der selbst für eine Gelegenheitsschrift recht hohe Preis entgegenwirken. *C. D.*

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Von W. Nernst und A. Schönflies. Neunte vermehrte und verbesserte Auflage. 445 Seiten mit 86 Figuren. München und Berlin, A. Oldenbourg 1919. Preis geh. M. 15.50 + 10%.

Das bekannte Werk, das nun schon einer ganzen Generation von Chemikern, Physikern und Biologen als sicherer Führer bei Studium und eigener Forschung gedient hat, erscheint jetzt in neunter Auflage. Manches andere für den gleichen Zweck bestimmte Werk ist seitdem geschrieben worden, doch hat keines davon, selbst nicht das vortreffliche Buch von Mellor, die gleiche Verbreitung in Deutschland erreicht wie der Nernst-Schönflies. Man darf dies wohl aus der ausserordentlich zweckmässigen und trotz der Kürze sehr klaren, präzisen Darstellung und der glücklich abgewogenen Stoffauswahl erklären.

Die neue Auflage ist gegen die vorige nur unwesentlich verändert worden; mit Rücksicht auf die allgemeine Lage. Hoffentlich bessert sich diese bis zur nächsten Auflage soweit, dass neue Erweiterungen vorgenommen werden können, denn es bleiben noch manche Wünsche bestehen. Z. B. wäre ein völlig durchgerechnetes Beispiel für die Fehlerrechnung sehr nützlich, desgleichen eine kurze Anleitung zum Lesen von Diagrammen, speziell phasentheoretischer Art, und über die Theorie der wichtigsten Planimeter. *C. D.*

Ultrastrukturchemie. Ein leichtverständlicher Bericht von Alfred Stock. 81 Seiten mit 17 Figuren. Berlin, J. Springer 1920. Preis M. 6.—.

Der Verfasser hat im vorigen Herbst bei den Bayerschen Farbwerken eine Reihe von Vorträgen über die neueste Entwicklung der Atomlehre gehalten und veröffentlicht diese nunmehr im Druck.

Über den Inhalt der kleinen Schrift ist sachlich nur zu bemerken, dass es das gesamte vorhandene Material enthält, welches bisher von der Kolloidlehre, Spektralanalyse, Optik, Röntgenoptik, Elektronik und Radiologie zusammengebracht worden ist. Die Darstellung nimmt auf das historische Moment und auf die chemische Strukturlehre in gebührender Weise Rücksicht, ist gewandt und fesselnd und macht das Heft sehr geeignet für alle Nichtphysiker und Nichtchemiker, die einige Vorkenntnisse besitzen und sich über den gegenwärtigen Stand des täglich interessanter werdenden Problems der Atomstruktur informieren wollen. *C. D.*
